

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

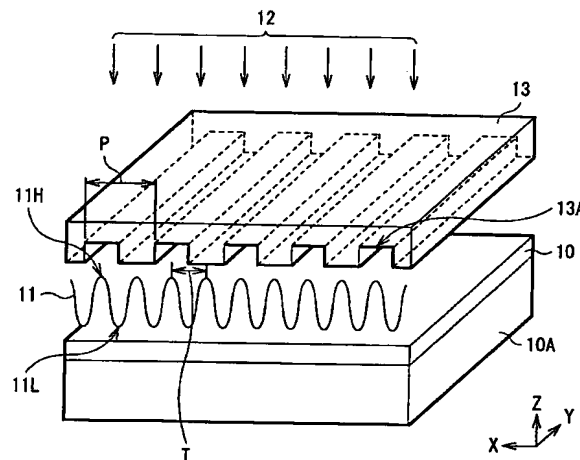
(10) 国際公開番号  
WO 2004/063091 A1

- (51) 国際特許分類: B82B 3/00, H01J 9/02, 1/304, 29/04, 31/12, C01B 31/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000080
- (22) 国際出願日: 2004年1月8日 (08.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |             |                        |    |
|-------------|------------------------|----|
| 特願2003-3773 | 2003年1月9日 (09.01.2003) | JP |
| 特願2003-3774 | 2003年1月9日 (09.01.2003) | JP |
| 特願2003-3775 | 2003年1月9日 (09.01.2003) | JP |
| 特願2003-3776 | 2003年1月9日 (09.01.2003) | JP |
| 特願2003-3779 | 2003年1月9日 (09.01.2003) | JP |
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ゴサイン ダラム パル (GOSAIN, Dharam Pal) [IN/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 梶浦 尚志 (KAJIURA, Hisashi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 丸山 竜一郎 (MARUYAMA, Ryuchiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 白石 誠司 (SHIRAISHI, Masashi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR TUBULAR CARBON MOLECULE AND TUBULAR CARBON MOLECULE, PRODUCTION METHOD FOR RECORDING DEVICE AND RECORDING DEVICE, PRODUCTION METHOD FOR FIELD ELECTRON EMISSION ELEMENT AND FIELD ELECTRON EMISSION ELEMENT, AND PRODUCTION METHOD FOR DISPLAY UNIT AND DISPLAY UNIT

(54) 発明の名称: 筒状炭素分子の製造方法および筒状炭素分子、記録装置の製造方法および記録装置、電界電子放出素子の製造方法および電界電子放出素子、ならびに表示装置の製造方法および表示装置



(57) Abstract: A production method for a tubular carbon molecule capable of arraying carbon nanotubes at finer intervals and regularly. A catalyst is disposed on a material substrate (10) consisting of a semiconductor such as silicon (Si) and containing iron (Fe) as a catalyst by utilizing melting according to modulated heat distribution (11). The heat distribution (11) is formed by diffracting energy beams (12), for example, by a diffraction lattice (13). A method of disposing a catalyst may include, for example, depositing iron in a planar or protruding form in a position matching the heat distribution (11), or further transferring it, by using it as an original, onto another substrate. Carbon nanotubes are grown using the disposed catalyst. The grown nanotubes can be used for a recording device, a field electron emission element or an FED.

(57) 要約: カーボンナノチューブをより微細な間隔で規則正しく配列させることができる筒状炭素分子の製造方法を提供する。シリコン(Si)などの半導体からなり、触媒として鉄(Fe)を含む素材基板(10)に対して、変調された熱分布(11)に応じた溶融を利用して触媒を配置する。熱分布(11)

[続葉有]





ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 黄 厚金 (HUANG,Hou-jin) [CN/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 角野 宏治 (KADONO,Koji) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 和智 滋明 (WACHI,Shigeaki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 阿多 誠文 (ATA,Masafumi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA,Youichiro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目9番5号 大台ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

は、例えばエネルギービーム(12)を回折格子(13)により回折させることにより形成する。触媒の配置方法としては例えば熱分布(11)に応じた位置に平面状または突起状に鉄を析出させてもよいし、更にこれを原盤として他の基板に転写してもよい。配置された触媒を利用してカーボンナノチューブを成長させる。成長したカーボンナノチューブは、記録装置、電界電子放出素子またはFEDなどとして用いることができる。



## 明細書

筒状炭素分子の製造方法および筒状炭素分子、記録装置の製造方法および記録装置、電界電子放出素子の製造方法および電界電子放出素子、ならびに表示装置の製造方法および表示装置

## 技術分野

本発明は、カーボンナノチューブ等の筒状炭素分子を微細なパターンで配列形成可能な筒状炭素分子の製造方法およびその方法により得られた筒状炭素分子に関する。また、本発明は、この筒状炭素分子を用いた記録装置の製造方法および記録装置、この筒状炭素分子を用いた陰極を有する電界電子放出素子の製造方法およびその方法により得られた電界電子放出素子、並びにこの電界電子放出素子を用いた表示装置の製造方法および表示装置に関する。

## 背景技術

近年のナノテクノロジーの進歩は著しく、なかでもカーボンナノチューブ等の分子構造体は、熱伝導性、電気伝導性、機械的強度などで優れた特性を持つ安定した材料であることから、トランジスタ、メモリ、電界電子放出素子など幅広い用途への応用が期待されている。

例えば、カーボンナノチューブの用途の1つとして、冷陰極電界電子放出（以下、「電界電子放出」という）を実現するのに好適であることが知られている（例えば、斎藤弥八，表面化学，1998年，第19巻，第10号，p. 680－686参照。）。電界電子放出とは、真空中に置かれた金属または半導体に所定のしきい値以上の大きさの電界を与えると、金属または半導体の表面近傍のエネルギー障壁を電子が量子トンネル効果により通過し、常温においても真空中に電子が放出されるようになる現象である。

電界電子放出の原理を画像表示に応用したFED（Field Emission Display）は、高輝度、低消費電力、薄型などの特徴を有し、従来の陰極線管（Cathode Ray Tube；CRT）に代わる表示装置として開発が進められている（例えば、特



開 2 0 0 2 - 2 0 3 4 7 3 号 公 報 ないし 特 開 2 0 0 0 - 6 7 7 3 6 号 公 報 参 照。)。F E D は、電 子 を 放 出 す る 陰 極 が 形 成 さ れ た カ ソード パネル と、放 出 さ れ た 電 子 の 衝 突 に よ り 励 起 さ れ て 発 光 す る 蛍 光 体 層 が 塗 布 さ れ た 陽 極 が 形 成 さ れ た ア ノード パネル と を 対 向 配 置 し て 一 体 化 し、内 部 を 高 真 空 状 態 と し た も の が 一 般 的 な 構 成 で あ る。た だ し、こ の 構 成 で は、カ ソード パネル と ア ノード パネル と の 距 離 を 接 近 し て 設 け る こ と が 困 難 で あ り、カ ソード パネル と ア ノード パネル と の 間 に 高 い 電 圧 を 印 加 す る 必 要 が あ る。そ の た め、カ ソード パネル と ア ノード パネル と の 間 に 更 に 引 き 出 し 電 極 (ゲート 電 極) を 設 け る こ と に よ り、陰 極 と 引 き 出 し 電 極 と の 距 離 を 接 近 さ せ、両 電 極 の 間 に 低 い 電 圧 を 印 加 し て 電 界 電 子 放 出 を 生 じ さ せ る よ う に し て い る。

第 7 5 図 は、こ の よ う な 従 来 の F E D の 一 構 成 例 を 表 す 断 面 図 で あ る。な お、こ の 例 に お い て は、陰 極 の 構 造 の 種 類 と し て、そ の 形 状 が 円 錐 形 状 で あ る ス ピン ト (Spindt : 人 名) 型 と 呼 ば れ る 構 造 の も の を 表 し て い る (例 え ば、C. A. ス ピン ト (C. A. Spindt)、外 3 名、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (Journal of Applied Physics)、(米 国)、1 9 7 6 年、第 4 7 巻、p 5 2 4 8 - 5 2 6 3 お よ び 特 開 2 0 0 2 - 2 0 3 4 7 3 号 公 報 参 照)。

こ の F E D は、カ ソード パネル 1 1 0 0 と、こ の カ ソード パネル 1 1 0 0 に 対 向 配 置 さ れ た ア ノード パネル 1 2 0 0 と を 備 え て い る。カ ソード パネル 1 1 0 0 は、カ ソード 電 極 1 1 1 0 が 形 成 さ れ た 基 板 1 1 2 0 と、絶 縁 膜 1 1 3 0 を 介 し て カ ソード 電 極 1 1 1 0 に 対 向 配 置 さ れ た 引 き 出 し 電 極 1 1 4 0 と を 有 し て い る。カ ソード 電 極 1 1 1 0 お よ び 引 き 出 し 電 極 1 1 4 0 は、そ れ ぞ れ 複 数 本 ず つ 形 成 さ れ て お り、各 引 き 出 し 電 極 1 1 4 0 は、カ ソード 電 極 1 1 1 0 に 直 交 す る よ う に 対 向 配 置 さ れ て い る。基 板 1 1 2 0 上 に お い て、引 き 出 し 電 極 1 1 4 0 に 対 向 す る 側 の カ ソード 電 極 1 1 1 0 の 表 面 に は、複 数 の 陰 極 1 1 5 0 が 配 置 さ れ て い る。

各 引 き 出 し 電 極 1 1 4 0 に は、陰 極 1 1 5 0 か ら 放 出 さ れ た 電 子  $e^{-}$  が 通 過 可 能 な 大 き さ の 開 口 部 1 1 6 0 が、各 陰 極 1 1 5 0 に 対 応 し て 複 数 設 け ら れ て い る。ま た、各 引 き 出 し 電 極 1 1 4 0 に は、各 引 き 出 し 電 極 1 1 4 0 に 循 環 的 に 走 査 電 圧 を 印 加 す る 図 示 し な い ス キャン ド ライ バ が 電 氣 的 に 接 続 さ れ て い る。一 方、各



カソード電極 1 1 1 0 には、画像信号に応じて各カソード電極 1 1 1 0 に選択的に電圧を印加する図示しないデータドライバが電氣的に接続されている。

各陰極 1 1 5 0 は、引き出し電極 1 1 4 0 とカソード電極 1 1 1 0 とが交叉する位置に対応してマトリクス状に配置されると共に、底面が対応するカソード電極 1 1 1 0 に電氣的に接続されている。陰極 1 1 5 0 は、所定の電界を選択的に与えることによって、トンネル効果により先端部から電子放出が生じるようになっている。なお、通常、F E D では、所定数（例えば、1 0 0 0 個）の陰極 1 1 5 0 の集まりが 1 画素に対応している。

アノードパネル 1 2 0 0 は、ガラス材料等で構成される光学的に透明な透明基板 1 2 1 0 と、この透明基板 1 2 1 0 のカソードパネル 1 1 0 0 に対向する面側に配置されたアノード電極 1 2 2 0 とを備えている。アノード電極 1 2 2 0 は、カソード電極 1 1 1 0 に対応して複数本形成されている。また、アノード電極 1 2 2 0 の透明基板 1 2 1 0 側の表面には、電子  $e^-$  の入射に応じて発光する蛍光体が塗布されることにより、蛍光体膜 1 2 3 0 が形成されている。なお、アノード電極 1 2 2 0 を I T O (Indium-Tin Oxide) などの透明導電性材料により構成し、蛍光体膜 1 2 3 0 をアノード電極 1 2 2 0 のカソードパネル 1 1 0 0 側の表面に形成することも可能である。

このような構成の F E D においては、引き出し電極 1 1 4 0 とカソード電極 1 1 1 0 との間に選択的に電圧を印加すると、その交点に位置する陰極 1 1 5 0 において電界電子放出が起こり、電子  $e^-$  がアノード電極 1 2 2 0 に向けて放出される。陰極 1 1 5 0 から放出された電子  $e^-$  は、アノード電極 1 2 2 0 に設けられた図示しない微細な孔を通過して蛍光体膜 1 2 3 0 に衝突し、蛍光体を発光させる。この蛍光体の発光により、所望の画像表示がなされる。

ところで、F E D においては、更に低い電圧で電界電子放出を生じさせるため、陰極の先端を細く鋭く尖らせて局所的に電界強度を強める種々の試みがなされており、カーボンナノチューブはそのような試みにおいて盛んに利用されている（例えば、斎藤弥八，表面化学，1998年，第19巻，第10号，p. 680 - 686 参照。）。例えば、熱 C V D (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法によりシリコン (S i) チップの先端に単層カーボンナノチューブを成



長ささせたものを陰極として用いたFEDが提案されている（例えば、第49回応用物理学関係連合講演会、講演予稿集、29p-K-7参照。）。また、従来の方法によりシリコンエミッタを形成したのち、カーボンナノチューブを形成するための金属触媒からなる膜を形成し、グリッド電極上の触媒の膜をエッチバック法で除去して、エミッタの先端部のみに熱CVD法でカーボンナノチューブを成長させた報告がある（日刊工業新聞、平成14年4月11日付記事、「CNTのフィールドエミッター4ボルト低電圧で電子放出」参照。）。

このような応用分野においては、カーボンナノチューブは、単独ではなく、複数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ構造体として利用される。カーボンナノチューブ構造体の製造方法としては、フォトリソグラフィあるいはCVD（Chemical Vapor Deposition；化学気相成長）などの従来の半導体技術が用いられている。また、カーボンナノチューブに異物質を内包させる技術についても開示されている（例えば、阿多誠文（M. Ata）、外3名、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス（Jpn. J. Appl. Phys.），1995年、第34巻、p4207-4212ないし阿多誠文（M. Ata）、外2名、アドバンスド・マテリアルズ（Advanced Materials），（独国），1995年、第7巻、p286-289）参照。）。

また、本発明に関連する他の技術として、磁気記録素子および磁気記録装置がある。これらの原理は、磁気材料に着磁して、その保磁力により着磁方向を1あるいは0、または着磁における磁化の度合いを記録する信号のアナログ量に対応させるものである。ここで、着磁は記録面に水平方向の面内着磁と、記録面に垂直な垂直着磁のいずれもが実用に供されている。近年では、記録密度の更なる向上が要求されているが、従来では、着磁の長さをより小さくすることにより対応してきた。このような磁気記録技術においてカーボンナノチューブを応用する試みは、本発明者の知り得るところでは開示されていない。

カーボンナノチューブ構造体を用いたFED等を実現するには、遷移金属等からなる触媒の微細なパターンを形成し、それを用いてカーボンナノチューブを微細な間隔で規則正しく整列させる技術が必須とされる。しかしながら、従来では、ある程度の量産性を達成できる技術としてはフォトリソグラフィしかなかった。



フォトリソグラフィは、本質的に二次元構造の形成に適した技術であり、カーボンナノチューブ構造体のような三次元構造を形成するには不向きである。

更に、フォトリソグラフィにより金属触媒の微細なパターンを形成するには、エネルギービームの波長を短くするしか方法がなく、現在の技術ではこれ以上の短波長化は困難である。そのため、フォトリソグラフィにより遷移金属等のパターンを形成する場合には、遷移金属パターンの寸法およびその間隔は、エネルギービームの波長で定まり、現在の技術では $0.05\mu\text{m}$  ( $50\text{nm}$ ) 以下にすることができず、また、パターンの間隔（ピッチ）は $100\text{nm}$ 以下にすることができない。すなわち、従来の手法では、金属触媒等のより微細なパターンを形成するには限界があるという問題があった。

更に、従来のカーボンナノチューブを用いた陰極では多数のカーボンナノチューブが接近して配置されているので、各カーボンナノチューブの表面における電界強度が著しく低下してしまうという問題があった。そのため、カーボンナノチューブの表面の電界強度を高くするためにはカソード電極と引き出し電極またはアノード電極との間に高い電圧を印加する必要がある、低電圧化が困難であった。

加えて、従来では、陰極を構成する多数のカーボンナノチューブの形状および成長方向が不均一であるので、放出される電子の量が不均一となり、輝度のばらつきが生じるという問題があった。

## 発明の開示

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その第1の目的は、筒状炭素分子をより微細な間隔で規則正しく配列させることのできる筒状炭素分子の製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、より微細な間隔で規則正しく配列され、FED、記録装置等の製造に好適な筒状炭素分子を提供することにある。

本発明の第3の目的は、より微細な間隔で規則正しく配列された筒状炭素分子を用いて記録密度を更に向上させることのできる記録装置の製造方法および記録装置を提供することにある。

本発明の第4の目的は、筒状炭素分子をより微細な間隔で規則正しく配列させ



た陰極を有する電界電子放出素子を量産可能とする電界電子放出素子の製造方法およびそれにより得られた電界電子放出素子を提供することにある。

本発明の第5の目的は、筒状炭素分子がより微細な間隔で規則正しく配列された陰極を有する電界電子放出素子を用いて、より高精細な画像を鮮明に表示可能なファインピッチの表示装置を量産可能とする表示装置の製造方法およびそれにより得られた表示装置を提供することにある。

本発明による筒状炭素分子の製造方法は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を配置する触媒配置工程と、筒状炭素分子を成長させる成長工程とを含むものである。

本発明による筒状炭素分子は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を配置し、筒状炭素分子を成長させることにより形成されたものである。

本発明による記録装置の製造方法は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を配置する触媒配置工程と、筒状炭素分子を成長させる成長工程と、筒状炭素分子の先端を所定の平面内に形成すると共に先端を開放端とする高さ均一化工程と、開放端から筒状炭素分子の先端部に磁気材料を挿入する挿入工程とを含むものである。

本発明による電界電子放出素子の製造方法は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置する触媒配置工程と、筒状炭素分子を成長させて陰極を形成する陰極形成工程とを含むものである。

本発明による電界電子放出素子は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置し、その触媒機能を有する金属を利用して成長させられた筒状炭素分子を有する陰極を備えたものである。

本発明による表示装置の製造方法は、電界電子放出素子と、この電界電子放出素子から放出された電子の衝突に応じて発光する発光部とを備えた表示装置を製造するものであって、電界電子放出素子を形成する工程は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置する触媒配置工程と、筒状炭素分子を成長させて陰極を形成する陰極形成工程とを含むものである。



本発明による表示装置は、電界電子放出素子と、この電界電子放出素子から放出された電子の衝突に応じて発光する発光部とを備えたものであって、電界電子放出素子は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置し、その触媒機能を有する金属を利用して成長させられた筒状炭素分子を有する陰極を備えたものである。

本発明による筒状炭素分子の製造方法および本発明による筒状炭素分子では、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子を形成するための触媒機能を有する金属よりなるパターンが形成される。そののち、形成されたパターンを用いて筒状炭素分子が形成される。

本発明による記録装置の製造方法では、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子を形成するための触媒機能を有する金属が所望のパターンで配置される。そののち、この触媒機能を有する金属を利用して筒状炭素分子が成長し、更に、筒状炭素分子の先端が所定の平面に形成されると共に先端が開放端となる。次いで、開放端から筒状炭素分子の先端部に磁気材料が挿入され磁性層となる。

本発明による記録装置では、各々の筒状炭素分子に挿入された磁性層は、隣接する他の筒状炭素分子内の磁性層から隔離されるので、各々の筒状炭素分子内の磁性層に対しての情報の書き込みまたは読み出しが確実に行われる。

本発明による電界電子放出素子の製造方法および電界電子放出素子、ならびに表示装置の製造方法および表示装置では、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属が基板に配置される。そののち、筒状炭素分子が成長して陰極が形成される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の第1の実施の形態に係るカーボンナノチューブの製造方法における溶融工程を模式的に表す斜視図である。

第2図は、第1図に続く工程（析出工程）を模式的に表す斜視図である。

第3図は、第2図に続く工程（成長工程）を模式的に表す斜視図である。

第4A図および第4B図は、本発明の第2の実施の形態に係るカーボンナノチ



ューブの製造方法における高さ均一化工程を模式的に表す断面図である。

第5A図および第5B図は、本発明の第4の実施の形態に係る記録装置の製造方法における挿入工程を模式的に表す断面図である。

第6図は、第5A図および第5B図に示した記録装置における記録状態の一例を模式的に表す斜視図である。

第7図は、本発明の変形例1に係るカーボンナノチューブの製造方法における熔融工程を模式的に表す斜視図である。

第8図は、第7図に示した素材基板の表面に形成されている熱分布の一例を模式的に表す平面図である。

第9図は、第7図に示した熱分布の他の例を表す平面図である。

第10図は、第7図に続く工程（析出工程）を模式的に表す斜視図である。

第11図は、第10図に示した素材基板の表面の一部を拡大して表す平面図である。

第12図は、第10図に続く工程（成長工程）を模式的に表す斜視図である。

第13図は、第9図に示した熱分布を形成したのちに析出工程を行った場合における素材基板の表面の一部を拡大して表す平面図である。

第14図は、本発明の変形例2に係るカーボンナノチューブの製造方法における析出工程を模式的に表す斜視図である。

第15図は、第14図に示した析出領域の変形例を表す断面図である。

第16図は、第14図に示した析出領域の他の変形例を表す断面図である。

第17図は、第14図に続く工程（成長工程）を模式的に表す斜視図である。

第18図は、本発明の変形例3に係るカーボンナノチューブの製造方法における析出工程を模式的に表す斜視図である。

第19図は、第18図に示した素材基板の表面の一部を拡大して表す平面図である。

第20図は、第18図に続く工程（成長工程）を模式的に表す斜視図である。

第21図は、本発明の変形例4に係るカーボンナノチューブの製造方法における突起形成工程を模式的に表す斜視図である。

第22A図ないし第22C図は、第21図に続く工程（転写工程）を模式的に



表す断面図である。

第 2 3 図は、第 2 2 A 図ないし第 2 2 C 図に示した転写パターンの変形例を表す断面図である。

第 2 4 図は、第 2 2 A 図ないし第 2 2 C 図に示した転写パターンの他の変形例を表す断面図である。

第 2 5 図は、第 2 2 C 図に続く工程（成長工程）を模式的に表す断面図である。

第 2 6 図は、本発明の変形例 5 に係るカーボンナノチューブの製造方法における突起形成工程を模式的に表す斜視図である。

第 2 7 図は、第 2 6 図に続く工程（転写工程）を模式的に表す斜視図である。

第 2 8 図は、第 2 7 図に続く工程（成長工程）を模式的に表す斜視図である。

第 2 9 図は、第 2 8 図に示したカーボンナノチューブ構造体の顕微鏡写真である。

第 3 0 図は、第 2 9 図に示した白い部分の中央付近を拡大して表す S E M 写真である。

第 3 1 図は、第 2 9 図に示した白い部分と黒い部分との境界付近を拡大して表す S E M 写真である。

第 3 2 A 図および第 3 2 B 図は、本発明の変形例 6 に係るカーボンナノチューブの製造方法における被膜形成工程を模式的に表す断面図である。

第 3 3 A 図および第 3 3 B 図は、第 3 2 B 図に続く工程（転写工程）を模式的に表す断面図である。

第 3 4 図は、第 3 3 B 図に続く工程（成長工程）を模式的に表す断面図である。

第 3 5 A 図ないし第 3 5 C 図は、本発明の変形例 7 に係るカーボンナノチューブの製造方法における転写工程を模式的に表す断面図である。

第 3 6 A 図ないし第 3 6 C 図は、本発明の変形例 8 に係るカーボンナノチューブの製造方法における触媒配置工程を模式的に表す断面図である。

第 3 7 図は、第 3 6 C 図に続く工程（成長工程）を模式的に表す断面図である。

第 3 8 図は、本発明の変形例 9 に係るカーボンナノチューブの製造方法における突起形成工程を模式的に表す斜視図である。

第 3 9 A 図および第 3 9 B 図は、第 3 8 図に続く工程（平坦化工程）を模式的



に表す一部切り欠き斜視図である。

第40図は、第39図に続く工程（成長工程）を模式的に表す斜視図である。

第41図は、本発明の変形例10に係るカーボンナノチューブの製造方法における原盤を模式的に表す断面図である。

第42A図および第42B図は、第41図に続く工程（上面転写工程）を模式的に表す断面図である。

第43図は、第42B図に続く工程（成長工程）を模式的に表す断面図である。

第44図は、本発明の変形例11に係るカーボンナノチューブの製造方法における抑制層形成工程を模式的に表す斜視図である。

第45図は、第44図に続く工程（成長工程）を模式的に表す斜視図である。

第46図は、本発明の第1の実施の形態に係る電界電子放出素子の製造方法およびFEDの製造方法における陰極形成工程を模式的に表す斜視図である。

第47図は、第46図に続く工程（分離溝形成工程）を模式的に表す平面図である。

第48図は、第47図に続く工程（分離溝形成工程）を模式的に表す平面図である。

第49図は、第48図に示した陰極を有する電界電子放出素子を用いたFEDの概略構成を表す斜視図である。

第50図は、本発明の変形例12に係る分離溝形成工程を模式的に表す平面図である。

第51図は、本発明の変形例13に係る電界電子放出素子の製造方法における分離溝形成工程を模式的に表す斜視図である。

第52図は、第51図に続く工程（分離溝形成工程）を模式的に表す斜視図である。

第53図は、第52図に続く工程（陰極形成工程）を模式的に表す斜視図である。

第54図は、本発明の変形例第14図に係る分離溝形成工程を模式的に表す斜視図である。

第55図は、本発明の変形例15に係る電界電子放出素子の製造方法およびF



ＥＤの製造方法における陰極形成工程を模式的に表す斜視図である。

第５６図は、第５５図に続く工程（分離溝形成工程）を模式的に表す斜視図である。

第５７図は、第５６図に示した陰極を有する電界電子放出素子を用いたＦＥＤの概略構成を表す斜視図である。

第５８図は、本発明の変形例１６に係る分離溝形成工程を模式的に表す斜視図である。

第５９Ａ図および第５９Ｂ図は、本発明の第６の実施の形態に係る電界電子放出素子の製造方法およびＦＥＤの製造方法における陰極形成工程を模式的に表す断面図である。

第６０図は、第５９Ｂ図に続く工程（陰極形成工程）を模式的に表す斜視図である。

第６１図は、第６０図に続く工程（分離溝形成工程）を模式的に表す斜視図である。

第６２図は、第６１図に示した陰極を有する電界電子放出素子を用いたＦＥＤの概略構成を表す斜視図である。

第６３Ａ図および第６３Ｂ図は、本発明の変形例１７に係る陰極形成工程を模式的に表す断面図である。

第６４図は、本発明の変形例１８に係る陰極形成工程を模式的に表す斜視図である。

第６５Ａ図および第６５Ｂ図は、第６４図に続く工程（陰極形成工程）を模式的に表す断面図である。

第６６Ａ図および第６６Ｂ図は、本発明の変形例１９に係る陰極形成工程を模式的に表す断面図である。

第６７Ａ図および第６７Ｂ図は、本発明の変形例２０に係る触媒配置工程における還元析出工程を模式的に表す断面図である。

第６８Ａ図および第６８Ｂ図は、本発明の第７の実施の形態に係る電界電子放出素子の製造方法およびＦＥＤの製造方法における析出工程および分離溝形成工程を模式的に表す断面図である。



第 6 9 A 図ないし第 6 9 C 図は、第 6 8 B 図に続く工程（引き出し電極形成工程）を模式的に表す断面図である。

第 7 0 図は、第 6 9 C 図に続く工程（陰極形成工程）を模式的に表す断面図である。

第 7 1 図は、第 7 0 図に示した陰極を有する電界電子放出素子を用いた F E D の概略構成を表す断面図である。

第 7 2 A 図ないし第 7 2 C 図は、本発明の変形例 2 1 に係る触媒配置工程における突起形成工程、分離溝形成工程および抑制層形成工程を模式的に表す断面図である。

第 7 3 A 図ないし第 7 3 C 図は、第 7 2 C 図に続く工程（引き出し電極形成工程）を模式的に表す断面図である。

第 7 4 図は、第 7 3 C 図に続く工程（陰極形成工程）を模式的に表す断面図である。

第 7 5 図は、従来の F E D の構造を模式的に表す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

##### 《筒状炭素分子の製造方法》

##### 〔第 1 の実施の形態〕

まず、第 1 図ないし第 3 図を参照して、本発明の第 1 の実施の形態に係る筒状炭素分子の製造方法について説明する。本実施の形態の方法は、一方向に配向された複数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ構造体を形成するものであり、変調された熱分布による溶融を利用して、カーボンナノチューブの触媒機能を有する金属を配置する「触媒配置工程」と、触媒機能を有する金属を利用してカーボンナノチューブを成長させる「成長工程」とを含むものである。得られたカーボンナノチューブ構造体は、例えば F E D の陰極（カソード）あるいは記録装置として利用される。

ここで、カーボンナノチューブ構造体には、例えば、複数のカーボンナノチューブを微細なパターンで配列形成したもの、カーボンナノチューブに異物質を内



包させたもの、あるいは複数のカーボンナノチューブを微細なパターンで配列形成すると共に異物質を内包させたものなど、種々の形態のものが含まれる。本実施の形態では、複数のカーボンナノチューブを微細なパターンで配列形成したカーボンナノチューブ構造体について扱う。

更に、本実施の形態では、触媒配置工程は、素材基板 10 の表面に変調された熱分布 11 を与え、素材基板 10 の表面を溶融させる「溶融工程」と、素材基板 10 の表面を放熱させることにより、熱分布 11 に応じた位置に、すなわち所望のパターンで第 2 の物質を析出させる「析出工程」とを含んでいる。

(溶融工程)

まず、第 1 図を参照して溶融工程を説明する。ここで、素材基板 10 は第 1 の物質により構成され、この第 1 の物質中に析出材料として第 2 の物質が添加されたものである。なお、第 2 の物質は、偏析係数が正のもの、すなわち、第 1 の物質中に添加されることにより第 1 の物質の融点を低下させるもので、加熱により溶融されたのち冷却過程において凝固する際に溶融領域に残る性質を有するものである。本実施の形態では、第 1 の物質からなる素材基板 10 はシリコン (Si) 基板であり、第 2 の物質として金属触媒としての鉄 (Fe) を用いるものとする。

素材基板 10 は、厚さが例えば 40 nm であり、例えばシリコンにより構成された支持体 10A により保持されている。なお、素材基板 10 が十分な厚さを有している場合には、支持体 10A は不要である。

第 1 の物質としては、上述のシリコンに限らず、その他の半導体材料、例えばゲルマニウム (Ge) などが挙げられるが、その他、金属材料でもよく、例えば、タンタル (Ta)、タングステン (W) または白金 (Pt) などの高融点金属や、それらの合金を用いてもよい。

第 2 の物質は、カーボンナノチューブを形成するための金属触媒としては、上述の鉄 (Fe) の他、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、タングステン (W) または白金 (Pt) が挙げられる。また、イットリウム (Y)、ルテチウム (Lu)、ホウ素 (B)、銅 (Cu)、リチウム (Li)、シリコン (Si)、



クロム (C r) , 亜鉛 (Z n) , パラジウム (P d) , 銀 (A g) , ルテニウム (R u) , チタン (T i) , ランタン (L a) , セリウム (C e) , プラセオジム (P r) , ネオジム (N d) , テルビウム (T b) , ジスプロシウム (D y) , ホルミウム (H o) またはエルビウム (E r) を用いてもよい。なお、以上の物質は2種以上同時に使用してもよく、また、これら物質の2種以上からなる化合物を用いてもよい。また、金属フタロシアン化合物、メタセロン、金属塩を用いることも可能である。更に、酸化物あるいはシリサイドであってもよい。

加えて、用途によっては、第2の物質は、アルミニウム (A l) , シリコン (S i) , タンタル (T a) , チタン (T i) , ジルコニウム (Z r) , ニオブ (N b) , マグネシウム (M g) , ホウ素 (B) , 亜鉛 (Z n) , 鉛 (P b) , カルシウム (C a) , ランタン (L a) , ゲルマニウム (G e) などの金属および半金属などの元素の、窒化物、酸化物、炭化物、フッ化物、硫化物、窒酸化物、窒炭化物、または酸炭化物などからなる誘電体材料を用いることが可能である。具体的には、 $AlN$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SiC$ ,  $ZnS$ ,  $PbS$ ,  $Ge-N$ ,  $Ge-N-O$ ,  $Si-N-O$ ,  $CaF_2$ ,  $LaF$ ,  $MgF_2$ ,  $NaF$ ,  $TiF_4$  などである。更にまた、これらの材料を主成分とする材料や、これらの材料の混合物、例えば  $AlN-SiO_2$  を用いることも可能である。加えてまた、鉄 (F e) , コバルト (C o) , ニッケル (N i) , ガドリニウム (G d) 等の磁性体材料を用いることもできる。

熱分布11は、素材基板10の表面温度がエネルギービーム12の照射により空間的に変調されて、高温領域11Hと低温領域11Lとが周期的に形成されたものである。エネルギービーム12は、波長および位相の揃った平行光であり、本実施の形態では、高出力を得るため、例えばXeClエキシマレーザを用いる。

本実施の形態では、熱分布11は、エネルギービーム12を回折格子13で回折させることにより与えられる。回折格子13は、エネルギービーム12を回折させてエネルギー量を空間的に変調するものであり、例えば、光学ガラス板に、直線状の平行な溝13Aが一定の周期間隔Pで一次元方向に配列されたものである。本実施の形態では、例えば、石英材料よりなる板に直線状の平行な溝13A



が例えば  $1\ \mu\text{m}$  の周期間隔  $P$  で一次元方向に配列され、エネルギービーム 12 のエネルギー量を、溝 13A が配列されている方向に沿って一次元方向に変調するようになっている。なお、回折格子 13 は必ずしも溝などの凹凸を形成したものに限られず、例えば、エネルギービーム 12 の透過部分と非透過部分とが印刷により形成されたものであってもよい。

このような回折格子 13 を用いることにより、高温領域 11H は、溝 13A の延長方向に沿った直線状に形成されると共に、溝 13A の配列されている方向に沿って一次元方向に配列される。熱分布 11 の空間的周期  $T$ 、すなわち高温領域 11H の間隔（ピッチ）は、回折格子 13 の周期間隔  $P$  およびエネルギービーム 12 の波長  $\lambda$  に応じて定まる。波長  $\lambda$  を小さくするほど、または、周期間隔  $P$  を微細にするほど熱分布 11 の空間的周期  $T$  を微細化することができる。

エネルギービーム 12 のエネルギー量は、低温領域 11L において素材基板 10 の表面が溶融する温度となるように設定される。これにより、素材基板 10 の表面の全体を溶融させることができる。このとき、エネルギービーム 12 としてエキシマレーザを用いると、パルス発光の照射回数によりエネルギー量の制御を行うことができる。本実施の形態では、例えば、エネルギービーム 12 のエネルギー量を  $3.50\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、パルス照射回数を 10 回とする。

#### （析出工程）

次に、第 2 図を参照して析出工程を説明する。すなわち、溶融工程において素材基板 10 の表面を溶融させたのち、エネルギービーム 12 の照射を止めると、素材基板 10 の表面の温度は徐々に低下して凝固するが、このとき、第 2 の物質（Fe）は、高温領域 11H に移動し、更に高温領域 11H の中で最後に凝固する部分に析出する。こうして、高温領域 11H に対応する位置に第 2 の物質が析出し、ほぼ平面状の析出領域 14 が形成される。以上により、析出領域 14 のパターンを有する基板 15 が得られる。

ここで、「平面状」とは、その基板 15 の表面からの高さが、表面のラフネス程度、例えば  $1\ \text{nm}$  未満であり実質的に平坦な場合をいう。

析出領域 14 は、高温領域 11H が溝 13A に対応して一次元方向に配列された直線状であるので、これに対応して、一次元方向に配列された直線状のパター



ンとして形成される。析出領域 14 の幅（線幅） $W$ 、すなわち熱分布 11 の変調方向における析出領域 14 の寸法は、素材基板 10 における第 2 の物質（鉄）の含有量により定まり、第 2 の物質の含有量が多いほど、析出領域 14 の幅  $W$  は大きくなる。析出領域 14 の幅  $W$  は、原理的には第 2 の物質の原子の大きさより大きい任意の値をとり得るものであり、素材基板 10 における第 2 の物質の含有量を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満を実現することができる。

析出領域 14 の幅  $W$  の具体的な値は、第 2 の物質の材料および析出領域 14 の用途によって定められるが、例えば後述する第 3 図に示したように析出領域 14 に析出した鉄を触媒として、複数のカーボンナノチューブ 16 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 17 を形成する場合には、析出領域 14 の幅  $W$  は、0.4 nm 以上 50 nm 未満であることが好ましい。その理由は、カーボンナノチューブ 16 の直径が、最小で 0.4 nm であるからである。

析出領域 14 の幅  $W$  は、0.4 nm 以上 30 nm 以下であればより好ましい。カーボンナノチューブ 16 は、直径が 0.4 nm 以上 30 nm 以下の範囲にあるものが多いからである。

更に、析出領域 14 の幅  $W$  は、0.4 nm 以上 10 nm 以下であれば更に好ましい。なぜなら、析出領域 14 の幅方向に多数のカーボンナノチューブ 16 が接近して屹立する可能性が小さくなるので、カーボンナノチューブ構造体 17 を例えば電界電子放出素子（エミッタ）として使用する場合に、カーボンナノチューブ 16 の各々の表面における電界強度の低下を防止し、電界放出に必要な印加電圧を小さくすることができるからである。また、例えばカーボンナノチューブ構造体 17 を記録装置（メモリ）として利用する場合には、一本の析出領域 14 には幅方向に 1 本のみのカーボンナノチューブ 16 を形成することが必要となる場合があるので、カーボンナノチューブ 16 の直径と析出領域 14 の幅  $W$  とを一致させることが好ましいからである。

また、析出領域 14 の間隔  $L$ 、すなわち熱分布 11 の変調方向における析出領域 14 の間隔（ピッチ）は、熱分布 11 の空間的周期  $T$  に応じて、すなわち回折格子 13 の周期間隔  $P$  およびエネルギービーム 12 の波長  $\lambda$  に応じて定まる。波



長 $\lambda$ を小さくするほど、または、周期間隔 $P$ を微細にするほど析出領域14の間隔 $L$ を微細化することができ、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な間隔 $L$ で析出領域14を形成することが可能である。

析出領域14の間隔 $L$ は、例えば100nm以下であることが好ましい。従来のフォトリソグラフィでは解像限界が50nmであるため、従来のフォトリソグラフィで形成可能な最小のパターンは、例えば山50nm、谷50nm、および山50nmで、その間隔は解像限界の2倍すなわち100nmとなるからである。更に、析出領域14の間隔 $L$ は、50nm以下とすればより好ましい。従来の電子ビームリソグラフィの解像限界が25nm程度であるため、従来の電子ビームリソグラフィで形成可能な最小のパターンの間隔は、同様に解像限界の2倍すなわち50nmとなるからである。

以上により、触媒配置工程が完了し、素材基板10に析出領域14を有する基板15が形成される。

#### (成長工程)

続いて、第3図を参照して成長工程を説明する。基板15の上に、CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法によりカーボンナノチューブ16を成長させる。成長条件としては、例えば、カーボンナノチューブ16の原料となる炭素化合物としてメタン( $\text{CH}_4$ )を用い、析出領域14に析出した鉄を触媒として、900℃、15分とすることができる。カーボンナノチューブ16は析出領域14にのみ成長するので、基板15の上に析出領域14のパターン通りに複数のカーボンナノチューブ16が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体17が形成される。カーボンナノチューブ16の直径は、原料となる炭素化合物の種類と、成長条件の設定により定めることが可能である。

このように本実施の形態では、カーボンナノチューブ16を形成するための触媒機能を有する鉄よりなる析出領域14のパターンを、変調された熱分布11による溶融を利用して配置形成し、この析出領域14のパターンを用いてカーボンナノチューブ16を成長させるようにしたので、熱分布11を制御することにより、従来のフォトリソグラフィでは不可能であった微細な幅 $W$ および間隔 $L$ を有する析出領域14のパターンを形成し、基板15の上に析出領域14のパターン



通りにカーボンナノチューブ 16 が規則正しく配列されたカーボンナノチューブ構造体 17 を得ることができる。

また、析出領域 14 のパターンを有する基板 15 をドライプロセスにより形成することができるので、従来のフォトリソグラフィを利用したプロセスに比べて生産が容易であり、再現性が良く、低コスト化が可能である等の利点を得ることができる。

更に、本実施の形態では、添加材として鉄を含むシリコンからなる素材基板 10 の表面に対して熱分布 11 を与え、素材基板 10 の表面を熔融させたのち、素材基板 10 の表面を放熱させるようにしたので、熱分布 11 に応じた位置に選択的に鉄を析出させ、ほぼ平面状の析出領域 14 からなるパターンを形成することができる。

加えて、本実施の形態では、エネルギービーム 12 を回折させることにより熱分布 11 を与えるようにしたので、回折格子 13 の周期間隔  $P$  を微細化することにより熱分布 11 の空間的周期  $T$  を容易に制御し、析出領域 14 の間隔  $L$  を精度よく微細化することができる。

#### 〔第 2 の実施の形態〕

次に、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。本実施の形態は、上記第 1 の実施の形態によってカーボンナノチューブ構造体 17 を形成した後、カーボンナノチューブ 16 の先端を所定の平面内に形成すると共にその先端を開放端（オープンエンド）とする高さ均一化工程を更に含むようにしたものである。

なお、ここで、「高さ」とは、カーボンナノチューブ 16 の先端の位置、すなわち素材基板 10 の表面とカーボンナノチューブ 16 の先端との距離をいう。よって、カーボンナノチューブ 16 の高さは、カーボンナノチューブ 16 の長さすなわち延長方向における実際の寸法とは異なる場合もありうる。

#### （高さ均一化工程）

以下、第 4 A 図および第 4 B 図を参照して、高さ均一化工程を説明する。まず、第 4 A 図に示したように、カーボンナノチューブ 16 の周囲に固定層 18 を充填し、カーボンナノチューブ 16 を固定層 18 により固定する。固定層 18 の材料としては、例えば、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、窒化ケイ素（ $\text{SiN}$ ）、ポリイ



ミド、ポリメチルメタクリレート (Poly Methyl Methacrylate ; P M M A) , 金属酸化膜などの絶縁体材料、あるいはシリコン、ゲルマニウムなどの半導体材料などが用いられる。固定層 1 8 の形成方法としては、例えば、プラズマ増速 C V D (Plasma Enhanced C V D ; P E C V D) 法、P V D (Physical Vapor Deposition) 法、S O G (Spin On Glass) などが挙げられる。固定層 1 8 の厚さは、特に限定されない。

次に、第 4 B 図に示したように、例えば C M P (Chemical Mechanical Polishing ; 化学機械研磨) により、固定層 1 8 と共にカーボンナノチューブ 1 6 を研磨する。これにより、カーボンナノチューブ 1 6 の先端が所定の同一平面 P L 内に揃えられると共に、研磨により先端が開放されて開放端 1 6 A となる。

以上により、基板 1 5 上に所望のパターンで配置されると共に、先端が所定の平面 P L 内に形成され、かつ先端が開放端 1 6 A となっているカーボンナノチューブ 1 6 が得られる。よって、カーボンナノチューブ構造体 1 7 のカーボンナノチューブ 1 6 の高さを均一化することができる。また、このカーボンナノチューブ 1 6 は、周囲に固定層 1 8 が形成され、この固定層 1 8 によって固定されている。よって、カーボンナノチューブ 1 6 を堅牢化することができると共に、カーボンナノチューブ構造体 1 7 の取扱いを容易にすることができる。

このように本実施の形態では、カーボンナノチューブ 1 6 の先端が同一平面 P L 内に揃えて形成されているので、例えば F E D として用いる場合に、素材基板 1 0 の表面に対して傾いた角度で成長したカーボンナノチューブ 1 6 があっても、すべてのカーボンナノチューブ 1 6 からの電界放射を行うことが可能となり、均一な放射特性が得られる。また、先端は開放端 1 6 A となっているので電界放出特性が良好となり、低い電圧で電界放射を行うことができる。

なお、本実施の形態においては、固定層 1 8 を、第 4 B 図に示した研磨の際の平坦化層として用いた場合について説明したが、研磨せずに第 4 A 図に示した状態で、例えば F E D などに利用することも可能である。この場合には、固定層 1 8 によってカーボンナノチューブ 1 6 が固定されるのでカーボンナノチューブ 1 6 を堅牢化することができると共に、カーボンナノチューブ構造体 1 7 の取扱いを容易にすることができる。



## 〔第 3 の実施の形態〕

次に、本発明の第 3 の実施の形態に係るカーボンナノチューブの製造方法について説明する。本実施の形態の方法は、上記第 1 の実施の形態の成長工程において、カーボンナノチューブ 16 の先端部に所望の物質を内包させるようにしたものである。得られたカーボンナノチューブ構造体 17 は、例えば内包させた物質に応じて種々の用途に用いることができ、例えば本実施の形態では磁気材料、例えば鉄を内包させることにより記録装置として利用することができる。

カーボンナノチューブ 16 を成長させる際に所望の物質を内包させる方法としては、CVD 法的一种である VLS (Vapor-Liquid-Solid) 法を用いることができる。VLS 法は、カーボンを含むガスを分解してカーボンと触媒機能を有する金属との合金滴を形成し、この合金滴の上でカーボンナノチューブ 16 の成長が一方方向に生じることを利用したものである。VLS 法では、カーボンナノチューブ 16 が成長するに従い、触媒である鉄がカーボンナノチューブ 16 の先端に移動するので、カーボンナノチューブ 16 の先端に鉄を内包させることができる。よって、先端に鉄を内包したカーボンナノチューブ 16 が所望のパターンで整列されたカーボンナノチューブ構造体 17 を得ることができる。なお、カーボンナノチューブ 16 の先端に鉄が内包される現象については前述の阿多誠文 (M. Ata)、外 3 名、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (Jpn. J. Appl. Phys.), 1995 年, 第 34 巻, p 4207-4212 に記載されている。

本実施の形態では、例えば析出領域 14 に鉄を析出させ、この鉄を触媒としてカーボンナノチューブ 16 を成長させながらその先端に鉄を内包させるようにしている。したがって、析出領域 14 に析出させる物質を変えることにより、カーボンナノチューブ 16 の先端に所望の物質を内包させることができる。よって、カーボンナノチューブ 16 に内包させる所望の物質としては、カーボンナノチューブを形成するための金属触媒としての機能を有するものであればよく、その具体例は、上記第 1 の実施の形態において第 2 の物質として例示したものと同様である。

更に、用途によっては、カーボンナノチューブ 16 に内包させる所望の物質と



しては、第1の実施の形態において第2の物質として例示したような誘電体材料、あるいは導電体材料を用いても良い。

このように本実施の形態では、カーボンナノチューブ16を成長させる際に、カーボンナノチューブ16の先端に鉄を内包させるようにしたので、先端に鉄を内包したカーボンナノチューブ16が所望のパターンで整列されたカーボンナノチューブ構造体17を得ることができる。

#### 《記録装置の製造方法》

##### 〔第4の実施の形態〕

次に、本発明の第4の実施の形態に係る記録装置の製造方法について説明する。本実施の形態の方法は、上記第2の実施の形態で得られた高さが均一なカーボンナノチューブ16の開放端16Aからカーボンナノチューブ16の先端部に磁気材料を挿入する挿入工程を更に含むものである。得られたカーボンナノチューブ構造体17は、例えば記録装置に利用される。

##### （挿入工程）

以下、第5A図および第5B図を参照して挿入工程を説明する。まず、第5A図に示したように、例えばスピコート法、蒸着法またはPVD法などにより、固定層18の上に、開放端16Aを塞ぐように例えば鉄などの磁気材料よりなる薄膜19を形成する。このとき、薄膜19は開放端16Aからカーボンナノチューブ16の内部に入り込む。

続いて、第5B図に示したように、例えばCMPにより、固定層18が露出するまで薄膜19を研磨し、カーボンナノチューブ16の内部に入り込んだ部分を除いて薄膜19を除去する。これにより、カーボンナノチューブ16の先端付近に鉄よりなる磁性層19Aが挿入され、少なくとも先端部に所望の物質が挿入されたカーボンナノチューブ16が得られる。

このようにして本実施の形態の記録装置20が形成される。この記録装置20は、基板15に所望のパターンで配置されたカーボンナノチューブ16と、カーボンナノチューブ16の少なくとも先端部に挿入された磁気材料からなる磁性層19Aとを備えている。この記録装置20は、カーボンナノチューブ16が所望の微細なパターンで配列されたカーボンナノチューブ構造体17を備え、各カー



ボンナノチューブ 16 内に鉄よりなる磁性層 19 A が挿入されているので、着磁の長さを従来のフォトリソグラフィでは不可能な小さな寸法とすることができ、極めて記録密度が高くなる。各々のカーボンナノチューブ 16 に挿入された磁性層 19 A は、隣接する他のカーボンナノチューブ 16 内の磁性層 19 A とは隔離されているため、各磁性層 19 A に対する情報の書き込みまたは読み出しを確実に行うことができる。

また、カーボンナノチューブ 16 は、第 2 の実施の形態と同様に、先端が所定の平面内に形成され、かつ先端が開放端 16 A となっている。よって、カーボンナノチューブ構造体 17 のカーボンナノチューブ 16 の高さを均一化することができる。また、このカーボンナノチューブ 16 は、周囲に固定層 18 が形成され、この固定層 18 によって固定されている。よって、カーボンナノチューブ 16 を堅牢化することができると共に、記録装置 20 の取扱いを容易にすることができる。

第 6 図は、この記録装置 20 における記録状態の一例を表すものである。この記録装置 20 では、第 6 図の矢印で示したように磁性層 19 A の磁化方向を制御することにより信号の記録（書き込み）および再生（読み出し）を行うことができる。信号の書き込みおよび読み出しは、例えば図示しない微細なコイルにより所定の方向の磁束を発生させて書き込み、GMR ヘッドで信号を読み出すようにしてもよく、あるいはいわゆる光磁気方式により行っても良い。

以下、例えば光磁気方式による記録装置 20 への書き込みおよび読み出しについて説明する。記録装置 20 への書き込みは、例えば次のように行われる。鉄よりなる磁性層 19 A の温度をキュリー温度まで上昇させて、バイアス磁界により磁性層 19 A の磁化方向を一定方向にする（消去モード）。そののち、バイアス磁界を消去モードとは逆方向の磁化方向としておいて、図示しない光学レンズによりスポット径を小さくしたレーザービームにより特定のカーボンナノチューブ 16 の磁性層 19 A のみの温度を上昇させ、レーザービームの照射を停止することにより磁性層 19 A の磁化方向を消去時とは逆方向にする。また、記録装置 20 からの読み出しは、例えば次のように行われる。カーボンナノチューブ 16 内の磁性層 19 A に対してレーザービームを照射し、レーザービームの反射光のカー回転角



を検出することにより各々の磁性層 19A の磁化方向を再生信号として得ることができる。このとき、本実施の形態では、磁性層 19A がカーボンナノチューブ 16 により隔離されているので、隣り合うカーボンナノチューブ 16 内の磁性層 19A の影響を受けることなく、所定の磁化方向が長期間安定して保持される。

このように本実施の形態では、カーボンナノチューブ 16 が所望の微細なパターンで配列されたカーボンナノチューブ構造体 17 を備え、各カーボンナノチューブ 16 内に鉄よりなる磁性層 19A を挿入するようにしたので、極めて記録密度の高い記録装置 20 を実現することができる。また、磁性層 19A はカーボンナノチューブ 16 により隔離されているので、隣り合うカーボンナノチューブ 16 内の磁性層 19A の影響を受けることなく、所定の磁化方向を長期間安定して保持することができる。よって、記録装置 20 の信頼性を向上させることができる。

#### 《筒状炭素分子の製造方法の変形例》

以下、電界電子放出素子の製造方法および FED の製造方法を説明する前に、上記第 1 の実施の形態に係るカーボンナノチューブの製造方法の変形例（1～11）について説明する。これらの変形例により製造されたカーボンナノチューブは、例えば、第 2 の実施の形態と同様にして第 4A 図および第 4B 図に示したような高さが均一化されたカーボンナノチューブ 16 の製造に利用することができる。また、これらの変形例により製造されたカーボンナノチューブを用いて、第 3 の実施の形態と同様にして先端部に所望の物質が内包されたカーボンナノチューブ 16 を製造したり、あるいは、第 4 の実施の形態と同様にして第 5A 図ないし第 6 図に示したような記録装置 20 を製造することができる。更に、これらの変形例により製造されたカーボンナノチューブは、後述する電界電子放出素子および FED にも適用可能である。

#### 〔変形例 1〕

まず、第 7 図ないし第 13 図を参照して変形例 1 について説明する。本変形例は、溶融工程において、エネルギービームのエネルギー量を、二次元方向すなわち X 方向および Y 方向に変調させ、素材基板 10 の表面に対して、X 方向熱分布 31X および Y 方向熱分布 31Y を与えるようにしたものである。



## (溶融工程)

まず、第7図を参照して溶融工程を説明する。X方向熱分布31Xは、素材基板10の表面温度がX方向に変調されて、X方向高温領域31XHとX方向低温領域31XLとが周期的に形成されたものである。また、Y方向温度分布31Yは、素材基板10の表面温度がY方向に変調されて、Y方向高温領域31YHとY方向低温領域31YLとが周期的に形成されたものである。

X方向熱分布31XおよびY方向熱分布31Yは、例えば、エネルギービーム12を、非透過部分32Aおよび透過部分32Bが二次元方向に配列された回折格子32で回折させることにより与えられる。回折格子32としては、例えば、非透過部分32Aにエネルギービーム12を透過させないマスクが印刷されたものなどを用いることができる。

第8図は、素材基板10の表面においてX方向温度分布31XとY方向温度分布31Yとが重畳されることにより、熱分布33が形成された状態を表している。第8図に示したように、素材基板10の表面には、X方向高温領域31XHとY方向高温領域31YHとの重複する位置に高温領域33Hを有し、X方向低温領域31XLとY方向低温領域31YLとの重複する位置に低温領域33Lを有するような熱分布33が形成される。これにより、高温領域33Hは、非透過部分32Aおよび透過部分32Bの配列されている方向に沿って二次元方向に配列される。

熱分布33のX方向における空間的周期 $T_X$ 、すなわち高温領域33HのX方向における間隔（ピッチ）は、回折格子32のX方向における周期間隔 $P_X$ およびエネルギービーム12の波長 $\lambda$ に応じて定まる。また、熱分布33のY方向における空間的周期 $T_Y$ 、すなわち高温領域33HのY方向における間隔（ピッチ）は、回折格子32のY方向における周期間隔 $P_Y$ およびエネルギービーム12の波長 $\lambda$ に応じて定まる。波長 $\lambda$ を小さくするほど、または周期間隔 $P_X$ 、 $P_Y$ を微細にするほど熱分布33の空間的周期 $T_X$ 、 $T_Y$ を微細化することができる。ここで、本実施の形態では、回折格子32のX方向における周期間隔 $P_X$ とは、一つの非透過部分32AのX方向における寸法と一つの透過部分32BのX方向における寸法との和をいい、回折格子32のY方向における周期間隔 $P_Y$ と



は、一つの非透過部分 3 2 A の Y 方向における寸法と一つの透過部分 3 2 B の Y 方向における寸法との和をいう。

回折格子 3 2 の X 方向における周期間隔  $P_X$  と Y 方向における周期間隔  $P_Y$  とは、互いに独立に設定することができる。したがって、第 9 図に示したように、熱分布 3 3 の X 方向における空間的周期  $T_X$  と Y 方向における空間的周期  $T_Y$  とを、互いに独立に設定することも可能である。

なお、回折格子 3 2 としては、マスク印刷により非透過部分 3 2 A および透過部分 3 2 B が形成されたものではなく、凹部または凸部が形成されたものを用いることも可能である。凹凸が形成された回折格子 3 2 の場合には、回折格子 3 2 の X 方向における周期間隔  $P_X$  とは、凹部（または凸部）の X 方向における間隔（ピッチ）をいい、回折格子 3 1 の Y 方向における周期間隔  $P_Y$  とは、凹部（または凸部）の Y 方向における間隔（ピッチ）をいう。

エネルギービーム 1 2 のエネルギー量は、低温領域 3 3 L において素材基板 1 0 の表面が熔融する温度となるように設定される。これにより、素材基板 1 0 の表面の全体を熔融させることができる。このとき、エネルギービーム 1 2 としてエキシマレーザを用いると、パルス発光の照射回数によりエネルギー量の制御を行うことができる。

#### （析出工程）

次に、第 1 0 図および第 1 1 図を参照して、析出工程を説明する。熔融工程において素材基板 1 0 の表面の全体を熔融させたのち、エネルギービーム 1 2 の照射を止めて素材基板 1 0 の表面を放熱させ、熱分布 3 3 に応じた位置すなわち高温領域 3 3 H に対応する位置に第 2 の物質を析出させ、ほぼ平面状の析出領域 3 4 を形成する。これにより、析出領域 3 4 のパターンを有する基板 3 5 が得られる。

析出領域 3 4 は、高温領域 3 3 H が素材基板 1 0 の表面に二次元方向に配列されているので、これに対応して、素材基板 1 0 の表面に二次元方向に配列された点状のパターンとして形成される。析出領域 3 4 の X 方向における寸法（直径） $D_X$  および Y 方向における寸法（直径） $D_Y$  は、素材基板 1 0 における第 2 の物質の含有量により定まり、第 2 の物質の含有量が大きいほど、析出領域 3 4 の寸



法D X, D Yは大きくなる。析出領域34の寸法D X, D Yは、原理的には第2の物質の原子の大きさより大きい任意の値をとり得るものであり、素材基板10における第2の物質の含有量を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満を実現することができる。

析出領域34の寸法D X, D Yの具体的な値は、第2の物質の材料および析出領域34の用途によって定められるが、例えば第12図に示したように析出領域34に析出した鉄を触媒として、複数のカーボンナノチューブ36が二次元に配列されたカーボンナノチューブ構造体37を形成する場合には、析出領域34の寸法D X, D Yはそれぞれ、0.4nm以上50nm未満であることが好ましい。カーボンナノチューブ36の直径が、最小で0.4nmであるからである。

析出領域34の寸法D X, D Yはそれぞれ、0.4nm以上30nm以下であればより好ましい。カーボンナノチューブ36は、直径が0.4nm以上30nm以下の範囲にあるものが多いからである。

更に、析出領域34の寸法D X, D Yは、0.4nm以上10nm以下であれば更に好ましい。析出領域34のX方向またはY方向に多数のカーボンナノチューブ36が接近して屹立する可能性が小さくなるので、カーボンナノチューブ構造体37を例えば電界電子放出素子として使用する場合に、カーボンナノチューブ36の各々の表面における電界強度の低下を防止し、電界放出に必要な印加電圧を小さくすることができるからである。また、例えばカーボンナノチューブ構造体37を記録装置（メモリ）として利用する場合には、一箇所の析出領域34にはX方向およびY方向に1本のみのカーボンナノチューブ36を形成することが必要となる場合があるので、カーボンナノチューブ36の直径と析出領域34の寸法D X, D Yとを一致させることが好ましいからである。

また、析出領域34のX方向における間隔L X、およびY方向における間隔L Yは、熱分布33の空間的周期T X, T Yに応じて、すなわち回折格子32の周期間隔P X, P Yおよびエネルギービーム12の波長λに応じて定まる。波長λを小さくするほど、または、回折格子32の周期間隔P X, P Yを微細にするほど析出領域34の間隔L X, L Yを微細化することができ、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な間隔L X, L Yで析出領域34を形成することも可能



である。

析出領域 34 の間隔  $L_X$ ,  $L_Y$  は、例えば 100 nm 以下であることが好ましい。前述のように、従来のフォトリソグラフィでは解像限界が 50 nm であるため、従来のフォトリソグラフィで形成可能な最小のパターンは、例えば山 50 nm、谷 50 nm、および山 50 nm で、その間隔は解像限界の 2 倍すなわち 100 nm となるからである。更に、析出領域 34 の間隔  $L_X$ ,  $L_Y$  は、50 nm 以下であればより好ましい。従来の電子ビームリソグラフィの解像限界が 25 nm 程度であるため、従来の電子ビームリソグラフィで形成可能な最小のパターンの間隔は、同様に解像限界の 2 倍すなわち 50 nm となるからである。

以上により、触媒配置工程が完了し、素材基板 10 に析出領域 34 を有する基板 35 が形成される。

なお、第 9 図に示したように熱分布 33 の X 方向における空間的周期  $T_X$  と Y 方向における空間的周期  $T_Y$  とを、互いに独立に設定した場合には、これに対応して、第 13 図に示したように析出領域 34 が楕円形に形成される。

(成長工程)

続いて、第 12 図を参照して成長工程を説明する。基板 35 の上に、CVD 法により複数のカーボンナノチューブ 36 を成長させる。成長条件としては、例えば、第 1 の実施の形態と同様とすることができる。カーボンナノチューブ 36 は析出領域 34 にのみ成長するので、基板 35 の上に析出領域 34 のパターン通りにカーボンナノチューブ 36 が二次元方向に配列されたカーボンナノチューブ構造体 37 が形成される。

このように本変形例では、エネルギービーム 12 のエネルギー量を二次元方向に変調させることにより熱分布 33 を形成するようにしたので、素材基板 10 の表面に二次元方向に配列された析出領域 34 のパターンを形成することが可能となる。

また、回折格子 32 を用いてエネルギービーム 12 を回折させることにより熱分布 33 を形成するようにしたので、回折格子 32 の周期間隔  $P_X$ ,  $P_Y$  を微細化することにより熱分布 33 の空間的周期  $T_X$ ,  $T_Y$  を容易に制御し、析出領域 34 の間隔  $L_X$ ,  $L_Y$  を微細化することができる。



## 〔変形例 2〕

次に、第 1 4 図ないし第 1 7 図を参照して変形例 2 を説明する。本変形例では、素材基板 1 0 の表面を放熱させることにより素材基板 1 0 の表面に突起を形成し、第 2 の物質を突起の先端部に析出させるようにしたものである。

## (溶融工程)

まず、例えば、上記第 1 の実施の形態における第 1 図と同様にして溶融工程を行うが、そのときに、エネルギービーム 1 2 のエネルギー量を一定値を超えるように制御する。例えば、エネルギービーム 1 2 として、前述の第 1 の実施の形態と同様にエキシマレーザを用いる場合には、パルス発光の照射回数によりエネルギー量の制御を行うことができるが、本変形例では、例えばパルス照射回数を 1 0 0 回とする。

## (析出工程)

溶融工程において素材基板 1 0 の表面を溶融させたのち、エネルギービーム 1 2 の照射を止めると、溶融工程において照射されたエネルギービーム 1 2 のエネルギー量が一定値を超えている場合には、第 1 4 図に示したように、高温領域 1 1 H に対応する素材基板 1 0 の表面が隆起して、突起 4 1 が形成される。

突起 4 1 は、高温領域 1 1 H が溝 1 3 A に対応して一次元方向に配列された直線状であるので、これに対応して、一次元方向に配列された直線状のリブ（突条）のパターンとして形成される。この突起 4 1 は、素材基板 1 0 の表面に近い部分から凝固していくので、最後に凝固する先端付近に第 2 の物質（鉄）が析出して、析出領域 4 2 が形成される。したがって、析出領域 4 2 は、突起 4 1 の先端部に形成される。ここで、先端部とは、突起 4 1 を素材基板 1 0 の表面に平行な水平面 H（第 1 5 図および第 1 6 図参照）で切断した場合に、突起 4 1 の先端を含む部分をいう。例えば、析出領域 4 2 は、第 1 4 図に示したように突起 4 1 の先端にのみ形成されていてもよいし、第 1 5 図に示したように突起 4 1 全体が析出領域 4 2 となってもよい。あるいは第 1 6 図に示したように突起 4 1 の先端および中腹にかけての部分に形成されていてもよい。

これにより、少なくとも先端部に鉄よりなる析出領域 4 2 が形成された突起 4 1 のパターンを有する基板 4 3 が得られる。



ここで、「突起」とは、基板 4 3 の表面から隆起し、その高さが第 1 の実施の形態における平面状の析出領域 1 4 の場合より高い 1 nm 以上の場合をいう。

析出領域 4 2 の幅（線幅）W、すなわち熱分布 1 1 の変調方向における析出領域 4 2 の寸法は、第 1 の実施の形態と同様に、素材基板 1 0 における第 2 の物質（鉄）の含有量により定まり、第 2 の物質（鉄）の含有量が大きいほど、析出領域 4 2 の幅 W は大きくなる。析出領域 4 2 の幅 W は、原理的には第 2 の物質の原子の大きさより大きい任意の値をとり得るものであり、素材基板 1 0 における第 2 の物質の含有量を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満を実現することができる。

本変形例では、第 1 の実施の形態と異なり、析出領域 4 2 が突起 4 1 であり、先端になるに従って断面積が小さくなっているため、析出領域 4 2 の幅の微細化が容易である。

析出領域 4 2 の幅 W の具体的な値については、第 1 の実施の形態において析出領域 1 4 の幅 W について説明したのと同様に、第 2 の物質の材料および析出領域 4 2 の用途によって定められるが、例えば第 1 7 図に示したように析出領域 4 2 に析出した鉄を触媒として、複数のカーボンナノチューブ 4 4 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 4 5 を形成する場合には、析出領域 4 2 の幅 W は、0.4 nm 以上 50 nm 未満であることが好ましく、0.4 nm 以上 30 nm 以下であればより好ましく、0.4 nm 以上 10 nm 以下であれば更に好ましい。理由は第 1 の実施の形態において説明したのと同様である。

また、突起 4 1 の間隔 L、すなわち熱分布 1 1 の変調方向における析出領域 4 2 の間隔（ピッチ）は、熱分布 1 1 の空間的周期 T に応じて、すなわち回折格子 1 3 の周期間隔 P およびエネルギービーム 1 2 の波長  $\lambda$  に応じて定まる。波長  $\lambda$  を小さくするほど、または、周期間隔 P を微細にするほど突起 4 1 の間隔 L を微細化することができ、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な間隔 L で突起 4 1 および析出領域 4 2 を形成することが可能である。突起 4 1 の間隔 L は、例えば 100 nm 以下であることが好ましく、更に、50 nm 以下とすればより好ましい。理由は第 1 の実施の形態において説明したのと同様である。

以上により、触媒配置工程が完了し、素材基板 1 0 に形成された突起 4 1 の先



端部に析出領域 4 2 を有する基板 4 3 が形成される。

（成長工程）

続いて、第 1 7 図に示したように、基板 4 3 の上に、CVD 法により複数のカーボンナノチューブ 4 4 を成長させる。成長条件としては、例えば、第 1 の実施の形態と同様とすることができる。カーボンナノチューブ 4 4 は析出領域 4 2 にのみ成長するので、複数のカーボンナノチューブ 4 4 が基板 4 3 の突起 4 1 の最先端部分に直線状に配列したカーボンナノチューブ構造体 4 5 が形成される。

このように本変形例では、素材基板 1 0 の所定の位置に、少なくとも先端部が第 2 の物質（鉄）により構成された突起 4 1 を形成するようにしたので、パターンを平面状にする場合に比べて析出領域 4 2 の幅をより微細にすることができ、第 1 の実施の形態および変形例 1 に比べてより微細なパターンを形成することができる。

〔変形例 3〕

次に、第 1 8 図ないし第 2 0 図を参照して変形例 3 を説明する。本変形例は、素材基板 1 0 の表面に二次元方向に配置された突起を形成し、この突起の先端部に第 2 の物質を析出させるようにしたものである。

（溶融工程）

まず、例えば、変形例 1 の第 7 図および第 8 図と同様にして溶融工程を行うが、そのときに、変形例 2 と同様に、エネルギービーム 1 2 のエネルギー量を一定値を超えるように制御する。

（析出工程）

溶融工程において素材基板 1 0 の表面を溶融させたのち、エネルギービーム 1 2 の照射を止めると、溶融工程において照射されたエネルギービーム 1 2 のエネルギー量が一定値を超えている場合には、第 1 8 図および第 1 9 図に示したように、高温領域 3 3 H に対応する素材基板 1 0 の表面が隆起して、突起 5 1 が形成される。

突起 5 1 は、高温領域 3 3 H が素材基板 1 0 の表面に二次元方向に配列されているので、これに対応して、素材基板 1 0 の表面に二次元方向に配列された錐体のパターンとして形成される。突起 5 1 は、素材基板 1 0 の表面に近い部分から



凝固していくので、最後に凝固する先端付近に第2の物質が析出して、析出領域52が形成される。したがって、析出領域52は、突起51の先端部に形成される。ここで、先端部の意味およびその具体例については、変形例2において第15図および第16図を参照して説明したのと同様である。

これにより、少なくとも先端部に鉄よりなる析出領域52が形成された突起51のパターンを有する基板53が得られる。

析出領域52のX方向における寸法（直径）DXおよびY方向における寸法（直径）DYは、素材基板10における第2の物質（鉄）の含有量により定まり、第2の物質（鉄）の含有量が大きいくほど、析出領域52の寸法DX，DYは大きくなる。析出領域52の寸法DX，DYは、原理的には第2の物質の原子の大きさより大きい任意の値をとり得るものであり、素材基板10における第2の物質の含有量を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満を実現することができる。

析出領域52の寸法DX，DYの具体的な値については、変形例2において析出領域34の寸法DX，DYについて説明したのと同様に、第2の物質の材料および析出領域52の用途によって定められるが、例えば第20図に示したように析出領域52に析出した鉄を触媒として、複数のカーボンナノチューブ54が二次元方向に配列されたカーボンナノチューブ構造体55を形成する場合には、析出領域52の寸法DX，DYはそれぞれ、0.4nm以上50nm未満であることが好ましく、0.4nm以上30nm以下であればより好ましく、0.4nm以上10nm以下であれば更に好ましい。理由は、変形例2において説明したのと同様である。

また、突起51および析出領域52のX方向における間隔LX、およびY方向における間隔LYは、熱分布33の空間的周期TX，TYに応じて、すなわち回折格子32の周期間隔PX，PYおよびエネルギービーム12の波長λに応じて定まる。波長λを小さくするほど、または、回折格子32の周期間隔PX，PYを微細にするほど突起51および析出領域52の間隔LX，LYを微細化することができ、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な間隔LX，LYで突起51および析出領域52を形成することも可能である。突起51および析出領域



5 2 の間隔  $L_X$ ,  $L_Y$  は、100 nm 以下であることが好ましく、更に、50 nm 以下であればより好ましい。理由は、変形例 2 において説明したのと同様である。

以上により、触媒配置工程が完了し、突起 5 1 の先端部に析出領域 5 2 を有する基板 5 3 が形成される。

#### (成長工程)

続いて、第 20 図に示したように、基板 5 3 の上に、CVD 法により複数のカーボンナノチューブ 5 4 を成長させる。成長条件としては、例えば、第 1 の実施の形態と同様とすることができる。カーボンナノチューブ 5 4 は析出領域 5 3 にのみ成長するので、カーボンナノチューブ 5 4 が基板 5 3 の突起 5 1 の最先端部分に二次元方向に配列されたカーボンナノチューブ構造体 5 5 が形成される。

このように本変形例では、素材基板 10 の所定の位置に、少なくとも先端部が第 2 の物質により構成された突起 5 1 のパターンを二次元方向に配列するようにしたので、第 1 の実施の形態および変形例 1 の平面状の析出領域に比べてより微細な寸法の析出領域 5 2 を形成することができる。

#### [変形例 4]

次に、第 21 図ないし第 25 図を参照して変形例 4 を説明する。本変形例は、転写物質（ここでは、触媒金属）からなる素材基板 10 の表面に、転写物質の突起のパターンを形成し、これを転写用原盤として、この転写用原盤のパターンを被転写基板に転写させて基板を得、この基板にカーボンナノチューブを成長させるものである。

具体的には、本変形例は、触媒配置工程として、素材基板 10 の表面に所望のパターンに応じて変調された熱分布 11 を与え、素材基板 10 の表面を熔融させる「熔融工程」と、素材基板 10 の表面を放熱させることにより、熱分布 11 に応じた位置に、すなわち、所望のパターンで突起を形成する「突起形成工程」と、転写用原盤のパターンを被転写基板に転写させて基板を作製する「転写工程」とを含むものである。

#### (熔融工程)

まず、変形例 2 と同様にして熔融工程を行う。このとき、素材基板 10 は、本



実施の形態では金属触媒としての鉄により構成されている。

素材基板 10 の材料は、例えばカーボンナノチューブを形成するための金属触媒としての機能を有するものであればよく、その具体例は、上記第 1 の実施の形態において第 2 の物質として例示したものと同様である。

(突起形成工程、原盤作製工程)

次に、第 21 図を参照して突起形成工程を説明する。すなわち、熔融工程において素材基板 10 の表面を熔融させたのち、エネルギービーム 12 の照射を止めると、素材基板 10 の表面の温度は徐々に低下して凝固するが、このとき、熔融工程において照射されたエネルギービーム 12 のエネルギー量が一定値を超えている場合には、高温領域 11 H に対応する位置に、素材基板 10 の表面から隆起した突起 64 が形成され、素材基板 10 の表面に突起 64 を有する転写用原盤（以下、原盤という）65 が形成される。

突起 64 は、高温領域 11 H が溝 13 A に対応して一次元方向に配列された直線状であるので、これに対応して、一次元方向に配列された直線状のリブ（突条）のパターンとして形成される。突起 64 の幅（線幅）W、すなわち熱分布 11 の変調方向における突起 64 の下端部の寸法は、熔融温度および冷却速度により定まる。熔融温度は、エネルギービーム 12 のエネルギー量、すなわちエキシマレーザの場合にはパルス照射回数によって制御することができ、熔融温度が高いほど、突起 64 の幅 W は大きくなる。冷却速度は、素材基板 10 または素材基板 10 のホルダーを真空中またはガス雰囲気中に配置する方法、ガスフローによる方法、水または液体窒素中で冷却する方法、あるいは加熱しながらゆっくり冷却する方法などによって制御することができ、冷却速度が速いほど突起 64 の幅 W は大きくなる。突起 64 の幅 W は、原理的には素材基板 10 の構成物質の原子の大きさより大きい任意の値をとり得るものであり、熔融温度および冷却速度を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満を実現することができる。

突起 64 の幅 W の具体的な値は、後述する基板の用途によって定められるが、例えばカーボンナノチューブ構造体を形成する場合には、突起 64 の幅 W は、0.4 nm 以上 50 nm 未満であることが好ましく、0.4 nm 以上 30 nm 以下で



あればより好ましく、0.4 nm以上10 nm以下であれば更に好ましい。理由は第1の実施の形態において説明したのと同様である。

また、突起64の間隔L、すなわち熱分布11の変調方向における突起64の間隔（ピッチ）は、熱分布11の空間的周期Tに応じて、すなわち回折格子13の周期間隔Pおよびエネルギービーム12の波長λに応じて定まる。波長λを小さくするほど、または、周期間隔Pを微細にするほど突起64の間隔Lを微細化することができ、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な間隔Lで突起64を形成することが可能である。突起64の間隔Lは、例えば100 nm以下であることが好ましく、更に、50 nm以下とすればより好ましい。理由は第1の実施の形態において説明したのと同様である。

#### （転写工程）

次に、第22A図ないし第22C図を参照して転写工程を説明する。まず、第22A図に示したように、例えば、導電性膜72の配線パターンが予め形成された被転写基板71を用意する。

続いて、第22B図に示したように、原盤65の突起64と被転写基板71の導電性膜72とを対向させて密接させる。このとき、転写特性向上のため、必要に応じて矢印A方向に加圧することが好ましい。更に、加熱処理を行うようにすれば、転写特性をいっそう良好にすることができるので、より好ましい。

そののち、原盤65を被転写基板71から引き離すと、第22C図に示したように、突起64の先端部が、被転写基板71に転写される。こうして、被転写基板71の上に、触媒金属（鉄）よりなる転写パターン73が形成された基板74が形成される。よって、一枚の原盤65から多数の被転写基板71に突起64のパターンを転写して基板74を大量に製造することができる。なお、転写を繰り返すことにより突起64が磨耗した場合には、再び溶融工程および突起形成工程を繰り返して突起64の形状を回復させることなどが可能である。

ここで、「突起64の先端部」とは、突起64を素材基板10の表面に平行な水平面H（第23図および第24図参照）で切断した場合に、突起64の先端を含む部分をいう。したがって、例えば、第22C図に示したように突起64の先端のみを被転写基板71に転写してもよいし、第23図に示したように突起64



全体を被転写基板 7 1 に転写するようにしてもよい。あるいは第 2 4 図に示したように突起 6 4 の先端および中腹にかけての部分の被転写基板 7 1 に転写するようにしてもよい。

以上により、触媒配置工程が完了する。

(成長工程)

被転写基板 7 1 に転写パターン 7 3 を形成して基板 7 4 を作製したのち、例えば、第 2 5 図に示したように、この転写パターン 7 3 を触媒として基板 7 4 上にカーボンナノチューブ 7 5 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 7 5 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 7 6 を形成することができる。このように導電性膜 7 2 上に形成されたカーボンナノチューブ構造体 7 6 は、電界電子放出素子として利用することができる。

このように本変形例では、触媒金属からなる素材基板 1 0 の表面に対して熱分布 1 1 を与え、素材基板 1 0 の表面を溶融させたのち、素材基板 1 0 の表面を加熱させるようにしたので、所望の位置に触媒金属からなる微細な突起 6 4 のパターンを有する原盤 6 5 を作製することができる。突起 6 4 の幅  $W$  は、溶融温度および冷却速度を制御することによって従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった  $50\text{ nm}$  未満とすることが可能である。また、熱分布 1 1 の空間的周期  $T$  を制御することにより突起 6 4 を従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった微細な間隔  $L$  で形成することが可能になる。

また、突起 6 4 のパターンを有する原盤 6 5 をドライプロセスにより形成することができるので、従来のフォトリソグラフィを利用したプロセスに比べて生産が容易であり、再現性が良く、低コスト化が可能である等の利点を得ることができる。

また、エネルギービーム 1 2 を回折させることにより熱分布 1 1 を与えるようにしたので、回折格子 1 3 の周期間隔  $P$  を微細化することにより熱分布 1 1 の空間的周期  $T$  を容易に制御し、突起 6 4 の間隔  $L$  を微細化することができる。

更に、本変形例では、突起 6 4 の少なくとも先端部を被転写基板 7 1 に転写することにより、一枚の原盤 6 5 から多数の被転写基板 7 1 に突起 6 4 を転写して基板 7 4 を大量に作製することが可能になる。



## 〔変形例 5〕

次に、第 26 図ないし第 31 図を参照して変形例 5 を説明する。本変形例は、溶融工程において、エネルギービームのエネルギー量を二次元方向すなわち X 方向および Y 方向に変調させ、素材基板 10 の表面に対して X 方向熱分布 31 X および Y 方向熱分布 31 Y を与えるようにしたことを除いては、変形例 4 と同様である。したがって、以下の説明を簡略化する。

## (溶融工程)

まず、変形例 3 と同様にして溶融工程を行う。ここで、素材基板 10 は、本変形例では金属触媒としての鉄 (Fe) により構成されている。

素材基板 10 の材料は、カーボンナノチューブを形成するための金属触媒としての機能を有するものであればよく、その具体例は、第 1 の実施の形態において第 2 の物質として例示したものと同様である。

## (突起形成工程、原盤作製工程)

次に、変形例 4 と同様にして突起形成工程および原盤作製工程を行う。これにより、第 26 図に示したように、素材基板 10 の表面に二次元方向に配列された突起 81 のパターンを有する原盤 82 を形成する。

## (転写工程)

続いて、変形例 4 と同様にして転写工程を行い、第 27 図に示したように、被転写基板 71 の上に、触媒金属 (鉄) よりなる転写パターン 83 が二次元方向に配列された基板 84 を形成する。以上により、触媒配置工程が終了する。

## (成長工程)

次に、変形例 4 と同様にして成長工程を行い、第 28 図に示したように、転写パターン 83 を触媒として、基板 84 上にカーボンナノチューブ 85 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 85 が二次元方向に配列されたカーボンナノチューブ構造体 86 を形成する。

第 29 図は、このようにして基板 84 上に形成されたカーボンナノチューブ構造体 86 を表す顕微鏡写真 (37.5 倍) であり、二次元に分布する点状の白い部分は、原盤 82 の突起 81 から転写された転写パターン 83 を触媒として、基板 84 上に成長したカーボンナノチューブ 85 に対応している。



第30図は、第29図の白い部分の中央付近を拡大して表すSEM (Scanning Electron Microscope ; 走査型電子顕微鏡) 写真 (5万倍) である。第30図から分かるように、白い部分にはカーボンナノチューブが成長していることが確認できる。また、第31図は、第29図において白く見える部分と周囲の黒く見える部分との境界付近を拡大して表すSEM写真 (5万倍) である。第31図から分かるように、白い部分にはカーボンナノチューブが成長していることが確認できるが、黒い部分にはカーボンナノチューブの存在は認められない。

このように本変形例では、エネルギービーム12のエネルギー量を二次元方向に変調させることにより熱分布33を形成するようにしたので、二次元方向に配列された突起81のパターンを有する原盤82を作製することができる。

更に、本変形例においても、突起81の先端部を被転写基板71に転写するようになれば、一枚の原盤82から多数の被転写基板71に突起81を転写して基板84を大量に作製することが可能になる。

#### 〔変形例6〕

次に、第32A図ないし第34図を参照して変形例6を説明する。本変形例は、任意の材質により構成された基板に対して変形例4と同様の方法で形成した突起の表面に、触媒金属等の転写物質からなる被膜を形成する被膜形成工程を更に含むようにしたものである。

#### (溶融工程および突起形成工程)

まず、例えばシリコンよりなる素材基板90を用意し、上記変形例4と同様にして溶融工程および突起形成工程を行い、第32A図に示したように、素材基板90の表面に突起91のパターンを有する原盤92を作製する。

#### (被膜形成工程)

続いて、第32B図に示したように、突起91の表面に被膜93を形成する。被膜93は、本変形例では金属触媒としての鉄 (Fe) により形成され、突起91を含む素材基板90の表面全体に亘ってほぼ均一な厚さで形成されるが、必ずしも均一な厚さである必要はない。被膜93の厚さは、突起91の高さおよび寸法に応じて定めることができ、本実施の形態では例えば5nmである。被膜93は例えば真空蒸着により形成することができる。



被膜 9 3 の材料である転写物質は、カーボンナノチューブを形成するための金属触媒としての機能を有するものであればよく、その具体例は、上記第 1 の実施の形態において第 2 の物質として例示したものと同様である。

(転写工程)

次に、第 3 3 A 図に示したように、原盤 9 2 の突起 9 1 と被転写基板 7 1 の導電性膜 7 2 とを対向させて密接させる。このとき、転写特性向上のため、矢印 A 方向に加圧あるいは加熱処理を行うことが好ましいことは、前述の変形例 4 と同様である。

そののち、原盤 9 2 を被転写基板 7 1 から引き離すと、第 3 3 B 図に示したように、例えば突起 9 1 の先端部を覆う被膜 9 3 を構成する金属触媒としての鉄 (Fe) が、被転写基板 7 1 に転写される。こうして、被膜 9 3 と同一の材料よりなる転写パターン 9 4 を有する基板 9 5 が形成される。よって、一枚の原盤 9 2 から多数の被転写基板 7 1 に被膜 9 3 を転写して基板 9 5 を大量に製造することができる。また、転写を繰り返すことにより被膜 9 3 が磨耗した場合には、再び被膜形成工程を繰り返して突起 9 1 の表面に新たな被膜を形成することなどが可能である。その際、残存する被膜 9 3 は、除去してから新たな被膜を形成してもよいし、残存する被膜 9 3 の上に新たな被膜を重ねて形成してもよい。

ここで、「先端部」の意味およびその具体例については、変形例 4 において第 2 3 図および第 2 4 図を参照して説明したのと同様である。

以上により、触媒配置工程が完了する。

(成長工程)

被転写基板 7 1 に転写パターン 9 4 を形成したのち、例えば、第 3 4 図に示したように、この転写パターン 9 4 を触媒として、基板 9 5 上にカーボンナノチューブ 9 6 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 9 6 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 9 7 を形成することができる。

このように本変形例では、突起 9 1 の表面に被膜 9 3 を形成するようにしたので、被膜 9 3 のみを金属触媒などの転写物質により構成すればよい。よって、素材基板 9 0 の材料は任意であり、用途に応じて選択の範囲を広げることができる。

更に、本変形例でも、被膜 9 3 で覆われた突起 9 1 の先端部を被転写基板 7 1



に転写すれば、一枚の原盤 9 2 から多数の被転写基板 9 1 に被膜 9 3 を転写して基板 9 5 を大量に製造することができる。

〔変形例 7〕

続いて、第 3 5 A 図ないし第 3 5 C 図を参照して変形例 7 を説明する。本変形例は、変形例 4 の「転写工程」において、原盤 6 5 と被転写基板 7 1 との相対的位置をずらして原盤 6 5 のパターンを被転写基板 7 1 に複数回転写させるようにしたものである。

まず、第 3 5 A 図に示したように、変形例 4 において第 2 2 A 図ないし第 2 2 C 図を参照して説明したようにして 1 回目の転写を行い、被転写基板 7 1 に第 1 の転写パターン 1 0 1 A を形成する。

次に、第 3 5 B 図に示したように、原盤 6 5 と被転写基板 7 1 との相対的位置を、例えば突起 6 4 の間隔  $L$  の 2 分の 1 だけずらして、2 回目の転写を行う。そののち、原盤 6 5 を被転写基板 7 1 から引き離すと、第 3 5 C 図に示したように、第 1 の転写パターン 1 0 1 A の中間の位置に第 2 の転写パターン 1 0 1 B が形成される。このようにして、第 1 の転写パターン 1 0 1 A と第 2 の転写パターン 1 0 1 B とからなる転写パターン 1 0 1 を有する基板 1 0 2 が得られる。

本変形例では、原盤 6 5 と被転写基板 7 1 との相対的位置をずらして原盤 6 5 のパターンを被転写基板 7 1 に複数回転写させるようにしたので、第 1 の実施の形態よりも更に微細な転写パターン 1 0 1 を有する基板 1 0 2 を大量に製造することができる。

なお、本変形例では、転写を 2 回行うようにしたが、転写回数は更に増やしてもよい。また、その場合には、原盤 6 5 と被転写基板 7 1 との相対的位置を、転写回数に応じて調整することが好ましい。

また、本変形例では、原盤 6 5 と被転写基板 7 1 との相対的位置を、例えば突起 6 4 の間隔  $L$  の 2 分の 1 だけずらして、2 回目の転写を行い、第 1 の転写パターン 1 0 1 A と第 2 の転写パターン 1 0 1 B とが全体として等間隔に形成されるようにしたが、第 1 の転写パターン 1 0 1 A と第 2 の転写パターン 1 0 1 B との間隔は必ずしも均等である必要はない。

〔変形例 8〕



次に、第 3 6 A 図ないし第 3 7 図を参照して変形例 8 を説明する。本変形例は、任意の材質により構成された素材基板に対して変形例 4 と同様の方法で形成した突起に、触媒金属等からなる金属基板を押し当てて、突起の先端に触媒金属を付着させるようにしたものである。

(溶融工程および突起形成工程)

まず、例えばシリコンよりなる素材基板 1 1 0 を用意し、上記変形例 4 と同様にして溶融工程および突起形成工程を行い、第 3 6 A 図に示したように、素材基板 1 1 0 の表面に突起 1 1 1 のパターンを形成する。

(付着工程)

続いて、第 3 6 B 図に示したように、素材基板 1 1 0 の突起 1 1 1 と、金属触媒としての鉄により形成された金属基板 1 2 0 とを対向させて密接させる。これにより、第 3 6 C 図に示したように、金属基板 1 2 0 を構成する鉄が、突起 1 1 1 の先端部に付着し、金属基板 1 2 0 と同一の材料よりなる付着パターン 1 1 2 を有する基板 1 1 3 が形成される。このとき、付着特性向上のため、加圧あるいは加熱処理を行うことが好ましいことは、前述の変形例 4 と同様である。

金属基板 1 2 0 の材料は、カーボンナノチューブを形成するための金属触媒としての機能を有するものであればよく、その具体例は、上記第 1 の実施の形態において第 2 の物質として例示したものと同様である。

以上により、触媒配置工程が完了する。

(成長工程)

付着パターン 1 1 2 を有する基板 1 1 3 を形成したのち、例えば、第 3 7 図に示したように、この付着パターン 1 1 2 を触媒として、基板 1 1 3 上にカーボンナノチューブ 1 1 4 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 1 1 4 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 1 1 5 を形成することができる。

このように本変形例では、突起 1 1 1 と金属基板 1 2 0 とを対向させて密接させ、突起 1 1 1 の先端部に金属基板 1 2 0 と同一の材料よりなる付着パターン 1 1 2 を形成するようにしたので、金属触媒からなる付着パターン 1 1 2 を容易に形成することができる。また、素材基板 1 1 0 の材料は任意であり、用途に応じて選択の範囲を広げることができる。



更に、本変形例でも、付着パターン 1 1 2 が形成された基板 1 1 3 を原盤として、突起 1 1 1 の先端部に付着した付着パターン 1 1 2 を被転写基板 7 1 に転写することにより、一枚の原盤から多数の被転写基板 7 1 に付着パターン 1 1 2 を転写して基板を大量に製造することができる。

〔変形例 9〕

次に、第 3 8 図ないし第 4 0 図を参照して変形例 9 を説明する。本変形例は、触媒配置工程として、素材基板 1 0 の表面に所望のパターンに応じて変調された熱分布 1 1 を与え、素材基板 1 0 の表面を熔融させる「熔融工程」と、素材基板 1 0 の表面を放熱させることにより、熱分布 1 1 に応じた位置に、すなわち所望のパターンで突起を形成する「突起形成工程」と、突起の表面を平坦化する「平坦化工程」とを含むものである。そののち、平坦化された突起の上面にカーボンナノチューブを成長させる「成長工程」を行う。

(熔融工程)

まず、上記変形例 2 と同様にして熔融工程を行う。ここで、素材基板 1 0 は、本変形例では金属触媒としての鉄 (Fe) により構成されている。

素材基板 1 0 の材料は、カーボンナノチューブを形成するための金属触媒としての機能を有するものであればよく、その具体例は、第 1 の実施の形態において第 2 の物質として例示したものと同様である。

(突起形成工程)

熔融工程において素材基板 1 0 の表面を熔融させたのち、エネルギービーム 1 2 の照射を止めると、素材基板 1 0 の表面の温度は徐々に低下して凝固するが、このとき、熔融工程において照射されたエネルギービーム 1 2 のエネルギー量が一定値を超えている場合には、第 3 8 図に示したように、高温領域 1 1 H に対応する位置に、素材基板 1 0 の表面から隆起した突起 1 3 4 が形成される。

突起 1 3 4 は、高温領域 1 1 H が溝 1 3 A に対応して一次元方向に配列された直線状であるので、これに対応して、一次元方向に配列された直線状のリブ (突条) のパターンとして形成される。突起 1 3 4 の幅 (線幅) W、すなわち熱分布 1 1 の変調方向における突起 1 3 4 の下端部の寸法は、熔融温度および冷却速度により定まる。熔融温度は、エネルギービーム 1 2 のエネルギー量、すなわちエ



キシマレーザの場合にはパルス照射回数によって制御することができ、熔融温度が高いほど、突起 134 の幅  $W$  は大きくなる。冷却速度は、前述のように、素材基板 10 または素材基板 10 のホルダーを真空中またはガス雰囲気中に配置する方法、ガスフローによる方法、水または液体窒素中で冷却する方法、あるいは加熱しながらゆっくり冷却する方法などによって制御することができ、冷却速度が速いほど突起 134 の幅  $W$  は大きくなる。突起 134 の幅  $W$  は、原理的には原理的には素材基板 10 の構成物質の原子の大きさより大きい任意の値をとり得るものであり、熔融温度および冷却速度を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満を実現することができる。

突起 134 の幅  $W$  の具体的な値は、後述する基板の用途によって定められるが、例えばカーボンナノチューブを形成する場合には、突起 134 の幅  $W$  は、0.4 nm 以上 50 nm 未満であることが好ましく、0.4 nm 以上 30 nm 以下であればより好ましく、0.4 nm 以上 10 nm 以下であれば更に好ましい。理由は第 1 の実施の形態において説明したのと同様である。

また、突起 134 の間隔  $L$ 、すなわち熱分布 11 の変調方向における突起 134 の間隔（ピッチ）は、熱分布 11 の空間的周期  $T$  に応じて、すなわち回折格子 13 の周期間隔  $P$  およびエネルギービーム 12 の波長  $\lambda$  に応じて定まる。波長  $\lambda$  を小さくするほど、または、周期間隔  $P$  を微細にするほど突起 134 の間隔  $L$  を微細化することができ、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な間隔  $L$  で突起 134 を形成することが可能である。突起 134 の間隔  $L$  は、例えば 100 nm 以下であることが好ましく、更に、50 nm 以下とすればより好ましい。理由は第 1 の実施の形態において説明したのと同様である。

#### （平坦化工程）

次に、第 39A 図に示したように、突起 134 の周囲の凹部 135 に、埋込み層 136 を形成する。この埋込み層 136 は、後述するように CMP で突起 134 の上面を平坦化する際の平坦化層として用いられるものであり、例えば二酸化ケイ素を、SOG により塗布することにより、または CVD 法などにより形成される。なお、埋込み層 136 の材料は、上述の二酸化ケイ素の他、窒化ケイ素、ポリイミド、PMMA、金属酸化膜などの絶縁体材料、あるいはシリコン、ゲル



マニウムなどの半導体材料を用いてもよい。

なお、埋込み層 136 の厚さは、突起 134 を覆い尽くすように形成してもよく、突起 134 の一部、例えば最先端部分が埋込み層 136 から突出するように形成してもよい。

続いて、第 39B 図に示したように、突起 134 および埋込み層 136 を例えば CMP により研磨し、突起 134 の上面 134A および埋込み層 136 の上面 136A を平坦化する。これにより、平坦化された上面 134A を有する突起 134 と、突起 134 の側面を覆うと共に突起 134 の上面 134A を露出させる埋込み層 136 とを有する基板 137 が得られる。

平坦化された上面 134A の幅  $W_a$  は、突起 134 の幅  $W$  のとりうる値の範囲内で、CMP による研磨時間により制御することができる。すなわち、突起 134 は先端になるに従って断面積が小さくなっているため、CMP による研磨時間を長くするほど上面 134A の幅  $W_a$  は大きくなる。なお、突起 134 の間隔  $L$  は、平坦化の前後を通じて同一である。

したがって、突起 134 の上面 134A を平坦化することにより、上面 134A の幅  $W_a$  を、突起 134 の幅  $W$  と同様に、従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満とすると共に、上面 134A の面積および形状のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

以上により、触媒配置工程が完了する。

(成長工程)

突起 134 の上面 134A を平坦化したのち、例えば、第 40 図に示したように、この上面 134A に露出した鉄を触媒として基板 137 上にカーボンナノチューブ 138 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 138 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 139 を形成することができる。

このように本変形例では、素材基板 10 の表面に対して熱分布 11 を与え、素材基板 10 の表面を熔融させたのち、素材基板 10 の表面を放熱させることにより、熱分布 11 に応じた位置に突起 134 のパターンを形成し、そののち突起 134 の上面 134A を平坦化するようにしたので、熔融温度および冷却速度を制御することにより、突起 134 の幅  $W$  および上面 134A の幅  $W_a$  を、従来のフ



ォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満とすることが可能となる。また、熱分布11の空間的周期Tを制御することにより突起134を従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった微細な間隔Lで形成することができる。

また、突起134のパターンを有する基板137をドライプロセスにより形成することができるので、従来のフォトリソグラフィを利用したプロセスに比べて生産が容易であり、再現性が良く、低コスト化が可能である等の利点を得ることができる。

また、エネルギービーム12を回折させることにより熱分布11を与えるようにしたので、回折格子13の周期間隔Pを微細化することにより熱分布11の空間的周期Tを容易に制御し、突起134の間隔Lを微細化することができる。

更に、本変形例では、突起134の上面134Aを平坦化するようにしたので、上面134Aの幅Waを、突起134の幅Wと同様に、従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満とすると共に、上面134Aの面積および形状のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

#### 〔変形例10〕

次に、本発明の変形例10について説明する。本変形例は、上記変形例9で得られた基板137を原盤として、その突起のパターンを、別の被転写基板に転写する上面転写工程を更に含むようにしたものである。

#### （溶融工程、突起形成工程および平坦化工程）

まず、第41図に示したように、上面が平坦化された突起を有する転写用原盤（以下、原盤という）140を作製する。原盤140は、上記変形例9の基板137と同様に、溶融工程、突起形成工程および平坦化工程を行うことによって形成する。すなわち、素材基板10に突起134および埋込み層136を形成し、突起134の上面134Aおよび埋込み層136の上面136Aを平坦化する。

#### （上面転写工程）

次に、第42A図に示したように、変形例4と同様の被転写基板71を用意し、原盤140の突起134の上面134Aと被転写基板71の導電性膜72とを対向させて密接させる。このとき、転写特性向上のため、必要に応じて矢印A方向に加圧することが好ましい。更に、加熱処理を行うようにすれば、転写特性をい



っそう良好にすることができるので、より好ましい。

そののち、原盤 140 を被転写基板 71 から引き離すと、第 42B 図に示したように、突起 134 の上面 134A のパターンが、被転写基板 71 に転写される。こうして、被転写基板 71 の上に鉄よりなる転写パターン 151 を有する基板 152 が形成される。よって、一枚の原盤 140 から多数の被転写基板 71 に突起 134 の上面 134A を転写して基板 152 を大量に製造することができる。また、突起 134A の上面 134A は、平坦化工程により面積および形状のばらつきが少なく、高さが均一になっているので、転写パターン 141 の面積および形状のばらつきが少なくなる。よって、微細な転写パターン 151 を高精度に形成することができる。更に、転写を繰り返すことにより突起 134 が磨耗した場合には、再び平坦化工程の研磨を繰り返して突起 134 の上面 134A の形状を回復させることなどが可能である。

以上により、触媒配置工程が完了する。

(成長工程)

被転写基板 71 に転写パターン 151 を形成して基板 152 を形成したのち、例えば、第 43 図に示したように、この転写パターン 151 を触媒として基板 152 上にカーボンナノチューブ 153 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 153 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 154 を形成することができる。導電性膜 72 上に形成されたカーボンナノチューブ構造体 154 は、電界電子放出素子として利用することができる。

このように本実施の形態では、突起 134 の上面 134A を被転写基板 71 に転写するようにしたので、一枚の原盤 140 から多数の被転写基板 71 に突起 134 の上面 134A を転写して基板 152 を大量に製造することができる。また、突起 134A の上面 134A は、平坦化工程により面積および形状のばらつきが少なく、高さが均一になっているので、転写パターン 151 を高精度に形成することができる。

〔変形例 11〕

次に、変形例 10 について説明する。本変形例は、上記変形例 9 と同様にして素材基板 10 の表面に突起のパターンを形成したのち、この突起の最先端部分以



外の表面に、カーボンナノチューブの成長を抑制する抑制層を形成するようにしたものである。すなわち、本変形例は、触媒配置工程として、素材基板 10 の表面に所望のパターンに応じて変調された熱分布 11 を与え、素材基板 10 の表面を熔融させる「熔融工程」と、素材基板 10 の表面を放熱させることにより、熱分布 11 に応じた位置に、すなわち所望のパターンで突起を形成する「突起形成工程」と、突起の最先端部分以外の表面に、カーボンナノチューブの成長を抑制する抑制層を形成する「抑制層形成工程」とを含むものである。そののち、抑制層で覆われていない突起の最先端部分にカーボンナノチューブを成長させる「成長工程」を行う。

(熔融工程および突起形成工程)

まず、上記変形例 9 と同様にして熔融工程および突起形成工程を行い、第 38 図に示したように、素材基板 10 の表面に突起 134 のパターンを形成する。

(抑制層形成工程)

次に、第 44 図に示したように、突起 134 の最先端部分 134B 以外の表面に、抑制層 161 を形成する。この抑制層 161 は、後述する成長工程において突起 134 の側面からカーボンナノチューブが成長することを抑制し、カーボンナノチューブの成長する領域を限定するものであり、例えば二酸化ケイ素を、SOG により塗布することにより、または CVD 法などにより形成される。なお、抑制層 161 の材料としては、変形例 9 の埋込み層 136 と同様に、上述の二酸化ケイ素の他、窒化ケイ素、ポリイミド、PMMA、金属酸化膜などの絶縁体材料、あるいはシリコン、ゲルマニウムなどの半導体材料を用いてもよい。特に、抑制層 161 の材料として絶縁体材料を用いた場合には、突起 134 の最先端部分 134B の周辺が絶縁体材料よりなる抑制層 161 で満たされるので、カーボンナノチューブの周辺に絶縁物が存在しない場合に比べて、より高い電界をカーボンナノチューブに集中させることができる。

以上により、触媒配置工程が完了し、突起 134 の最先端部分 134B 以外の表面に抑制層 161 が形成された基板 162 が形成される。

(成長工程)

基板 162 を形成したのち、例えば、第 45 図に示したように、突起 134 の



最先端部分 1 3 4 B に露出した鉄を触媒としてカーボンナノチューブ 1 6 3 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 1 6 3 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 1 6 4 を形成することができる。

このように本変形例では、突起 1 3 4 の最先端部分 1 3 4 B 以外の表面に抑制層 1 6 1 を形成するようにしたので、突起 1 3 4 の最先端部分 1 3 4 B のみにカーボンナノチューブ 1 6 3 を成長させることができる。

#### 《電界電子放出素子の製造方法および表示装置の製造方法》

##### 〔第 5 の実施の形態〕

次に、第 4 6 図ないし第 4 9 図を参照して、本発明の第 5 の実施の形態に係る電界電子放出素子の製造方法および表示装置の製造方法について説明する。本実施の形態の方法は、カーボンナノチューブを用いた陰極を有する電界電子放出素子を形成するものであり、変調された熱分布による溶融を利用して、カーボンナノチューブの触媒機能を有する金属を配置する「触媒配置工程」と、カーボンナノチューブを成長させて陰極を形成する「陰極形成工程」とを含むものである。得られた電界電子放出素子は、更に、基板の表面に、触媒配置工程で配置された金属を回避して分離溝を形成する「分離溝形成工程」を経て、例えば F E D のカソードパネルとして利用される。

触媒配置工程は、第 1 の実施の形態で説明した触媒配置工程と同一であり、素材基板 1 0 の表面に所望のパターンに応じて変調された熱分布 1 1 を与え、素材基板 1 0 の表面を溶融させる「溶融工程」と、素材基板 1 0 の表面を放熱させることにより、熱分布 1 1 に応じた位置に、すなわち所望のパターンで第 2 の物質を析出させる「析出工程」とを含んでいる。また、陰極形成工程は、第 1 の実施の形態で説明した筒状炭素分子の製造方法における成長工程と実質的に同一のものである。よって、対応する構成要素には同一の符号を付して説明する。また、第 1 の実施の形態と製造工程が重複する部分については、第 1 図ないし第 3 図を参照して説明する。

##### （触媒配置工程）

まず、溶融工程において、第 1 図に示した工程により、素材基板 1 0 に対して変調された熱分布 1 1 を与える。次いで、析出工程において、第 2 図に示した工



程により、熱分布 1 1 の高温領域 1 1 H に対応する位置に第 2 の物質を析出させ、ほぼ平面状の析出領域 1 4 を形成する。以上により、触媒配置工程が完了し、素材基板 1 0 に析出領域 1 4 を有する基板 1 5 が形成される。

(陰極形成工程)

続いて、第 3 図に示した工程により、基板 1 5 の上に、CVD 法により複数のカーボンナノチューブ 1 6 を成長させる。これにより、第 4 6 図に示したように、析出領域 1 4 のパターン通りにカーボンナノチューブ 1 6 が直線状に配列された陰極 1 7 0 が形成される。カーボンナノチューブ 1 6 の直径は、原料となる炭素化合物の種類と、成長条件の設定により定めることが可能である。1 つの陰極 1 7 0 に含まれるカーボンナノチューブ 1 6 の数は、少なければ少ないほど望ましい。電界がより集中しやすくなるからである。

(分離溝形成工程)

続いて、第 4 7 図および第 4 8 図を参照して分離溝形成工程を説明する。分離溝形成工程は、基板 1 5 の表面に分離溝を形成することによって、陰極 1 7 0 を互いに分離するものである。

まず、第 4 7 図に示したように、基板 1 5 の表面に対して、エネルギービーム 1 2 を回折格子 1 3 で回折させた熱分布 1 1 を、溶融工程とは 1 8 0 度異なる位相で与える。すなわち、基板 1 5 と回折格子 1 3 との相対的な位置を、溶融工程における位置よりも、カーボンナノチューブ 1 6 の列の間隔（ピッチ）の半分ずらすことによって、熱分布 1 1 の高温領域 1 1 H が、カーボンナノチューブ 1 6 の列の中間の位置に形成されるようにする。

エネルギービーム 1 2 のエネルギー量は、高温領域 1 1 H において基板 1 5 の表面が切削（アブレーション；ablation）されるように設定される。これにより、第 4 8 図に示したように、平行線状の分離溝 1 8 0 が、カーボンナノチューブ 1 6 の形成されている位置を回避して、その中間の位置に形成される。このとき、カーボンナノチューブ 1 6 が形成されている位置は低温領域 1 1 L に対応するので、エネルギービーム 1 2 のエネルギー量は低く、カーボンナノチューブ 1 6 の温度は例えば 4 0 0 ℃以下に抑えられる。よって、カーボンナノチューブ 1 6 が熱分布 1 1 による悪影響を受けることはない。



なお、支持体 10 A を二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、プラスチックあるいはガラスなどの絶縁体材料により構成すると共に分離溝 180 を形成する際に素材基板 10 を完全に切削するようにすれば、陰極 170 を分離溝 180 によって電氣的に分離することができるので好ましい。更に、分離溝 180 を支持体 10 A にも食い込むように形成すれば、陰極 170 をより確実に電氣的に分離することができるので好ましい。

以上により、基板 15 と、この基板 15 に所望のパターンで配置されたカーボンナノチューブ 16 を有する複数の陰極 170 と、基板 15 の表面に形成され、陰極 170 を互いに分離する分離溝 180 とを備えた電界電子放出素子が得られる。陰極 170 は、例えば、直線状に配列されたカーボンナノチューブ 16 を各々一列ずつ有している。

(FED)

第 49 図は、このような電界電子放出素子を用いた FED の概略構成を表すものである。この FED は、カソードパネル 200 とアノードパネル 300 とが対向配置されて一体化され、内部が高真空状態とされている。

カソードパネル 200 は、上述した陰極 170 が形成された基板 15 により構成されている。カソードパネル 200 は、必要な画面の寸法および基板 15 の大きさに応じて、複数の基板 15 を複合したものをを用いることも可能である。陰極 170 は、赤 (R ; Red) 用のカソード電極 210 R、緑 (G ; Green) 用のカソード電極 210 G および青 (B ; Blue) 用のカソード電極 210 B を介して、データドライバ 220 に接続されている。カソード電極 210 R、210 G、210 B としては、分離溝 180 によって切断された素材基板 10 を利用してもよいし、別途配線を設けるようにしてもよい。

アノードパネル 300 は、ガラス材料などよりなる透明基板 310 に、R 用のアノード電極 320 R、G 用のアノード電極 320 G および B 用のアノード電極 320 B が、1 画素単位で交互に配列された構成を有している。アノード電極 320 R、320 G、320 B は、各カソード電極 210 R、210 G、210 B に対して直交配置されている。また、アノード電極 320 R、320 G、320 B には、スキャンドライバ 340 が接続されている。アノード電極 320 R、3



20G, 320Bの透明基板310側の表面には、R用の蛍光体膜330R, G用の蛍光体膜330GおよびB用の蛍光体膜330Bがそれぞれ形成されている。

このFEDでは、例えばアノード電極320R, 320G, 320Bとカソード電極210R, 210G, 210Bとの間に選択的に電圧を印加すると、その交点に位置する陰極170において電界電子放出が起こり、電子 $e^-$ がアノード電極320R, 320G, 320Bに向けて放出される。陰極170から放出された電子 $e^-$ は、アノード電極320R, 320G, 320Bに設けられた図示しない微細な孔を通過して蛍光体膜330R, 330G, 330Bに衝突し、蛍光体を発光させる。この蛍光体の発光により、所望の画像表示がなされる。ここでは、陰極170のカーボンナノチューブ16が、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な幅Wおよび間隔Lで析出した鉄よりなる析出領域14に形成されているので、より高精細な画像が鮮明に表示される。

このように本実施の形態では、カーボンナノチューブ16を形成するための触媒機能を有する鉄よりなる析出領域14のパターンを、変調された熱分布11による溶融を利用して配置形成し、この析出領域14のパターンを用いてカーボンナノチューブ16を成長させて陰極170を形成するようにしたので、熱分布11を制御することにより、従来のフォトリソグラフィでは不可能であった微細な幅Wおよび間隔Lを有する析出領域14のパターンを形成し、この析出領域14のパターン通りにカーボンナノチューブ16が規則正しく配列された陰極170を得ることができる。よって、この陰極170を有する電界電子放出素子を用いて、より高精細な画像を鮮明に表示することのできるファインピッチのFEDを実現することができる。

また、析出領域14のパターンを有する基板15をドライプロセスにより形成することができるので、従来のフォトリソグラフィを利用したプロセスに比べて生産が容易であり、再現性が良く、低コスト化が可能である等の利点を得ることができる。

更に、本実施の形態では、添加材として鉄を含むシリコンからなる素材基板10の表面に対して熱分布11を与え、素材基板10の表面を溶融させたのち、素材基板10の表面を放熱させるようにしたので、熱分布11に応じた位置に選択



的に鉄を析出させ、ほぼ平面状の析出領域 14 からなるパターンを形成することができる。

加えて、本実施の形態では、エネルギービーム 12 を回折させることにより熱分布 11 を与えるようにしたので、回折格子 13 の周期間隔  $P$  を微細化することにより熱分布 11 の空間的周期  $T$  を容易に制御し、析出領域 14 の間隔  $L$  を精度よく微細化することができる。

加えて、本実施の形態では、基板 15 の表面に、カーボンナノチューブ 16 を回避して分離溝 180 を形成するようにしたので、分離溝 180 によって陰極 170 が互いに分離され、FED のカソードパネル 200 として利用する際に、各陰極 170 にデータドライバ 220 を接続して選択的に電圧を印加することができる。

更にまた、分離溝 180 を、エネルギービーム 12 を回折させることにより熱分布 11 を与えて形成するようにしたので、微細な間隔で形成されたカーボンナノチューブ 16 の列の中間の位置に、精度よく分離溝 180 を形成することができる。また、通常のレーザアブレーションよりも短時間に複数の分離溝 180 を形成することができ、カーボンナノチューブ 16 に熱による悪影響を及ぼすこともない。

#### 〔変形例 12〕

次に、第 50 図を参照して、上記第 5 の実施の形態の変形例 12 について説明する。本変形例は、分離溝 180 を、カーボンナノチューブ 16 の複数列毎、例えば 2 列毎に形成し、複数の陰極 170 が、カーボンナノチューブ 16 を各々 2 列ずつ有するようにしたものである。図示しないが、同様にしてカーボンナノチューブ 16 の 3 列毎、4 列毎に分離溝 180 を形成することも可能であることは言うまでもない。

このような複数列毎の分離溝 180 は、基板 15 の表面に与える熱分布 410 の空間的周期を、例えば溶融工程における熱分布 11 の空間的周期  $T$  の整数倍 ( $nT$ ;  $n$  は正の整数かつ  $n \geq 2$ ) となるようにすることによって形成することができる。このように空間的周期を制御することは、例えば、分離溝形成工程において用いる回折格子 430 の周期間隔を、溶融工程における回折格子 13 の周



期間隔  $P$  の整数倍 ( $nP$ ;  $n$  は正の整数かつ  $n \geq 2$ ) に設定することによって可能である。また、エネルギービーム 12 の波長  $\lambda$  あるいは入射角を制御することによっても可能である。

基板 15 と回折格子 430 との相対的な位置は、第 1 の実施の形態と同様に、熱分布 410 の高温領域 410H が、カーボンナノチューブ 16 の列の中間の位置に形成されるように制御する。

本変形例によれば、カーボンナノチューブ 16 の複数列毎に分離溝 180 を形成することができる。

#### 〔変形例 13〕

次に、第 51 図ないし第 53 図を参照して、本発明の変形例 13 を説明する。本変形例は、析出領域 14 のパターンを形成した後、カーボンナノチューブ 16 を成長させて陰極 170 を形成する前に分離溝形成工程を行うようにしたものである。

#### （溶融工程および析出工程）

まず、第 5 の実施の形態と同様にして第 1 図および第 2 図に示した工程により溶融工程および析出工程を行い、析出領域 14 のパターンを有する基板 15 を形成する。

#### （分離溝形成工程）

続いて、第 51 図および第 52 図を参照して分離溝形成工程を説明する。まず、第 51 図に示したように、基板 15 の表面に対して、エネルギービーム 12 を回折格子 13 で回折させた熱分布 11 を、溶融工程とは  $180$  度異なる位相で与える。すなわち、基板 15 と回折格子 13 との相対的な位置を、溶融工程における位置よりも、析出領域 14 の間隔（ピッチ） $L$  の半分ずらすことによって、熱分布 11 の高温領域 11H が、析出領域 14 の中間の位置に形成されるようにする。

エネルギービーム 12 のエネルギー量は、高温領域 11H において基板 15 の表面が切削されるように設定される。これにより、第 52 図に示したように、平行線状の分離溝 180 が、析出領域 14 のパターンを回避して、その中間の位置に形成される。

#### （陰極形成工程）



続いて、第53図に示したように、第5の実施の形態と同様にして第3図に示した工程により析出領域14にカーボンナノチューブ16を成長させて陰極170を形成する。

本変形例では、分離溝180を形成した後にカーボンナノチューブ16を成長させて陰極170を形成するので、カーボンナノチューブ16が熱分布11による悪影響を受けることを確実に防止することができる。

〔変形例14〕

第54図は、本発明の変形例14における分離溝形成工程を表している。本変形例では、上記変形例13において、変形例12と同様にして析出領域14の複数本毎、例えば2本毎に分離溝180を形成するようにしたものである。

〔変形例15〕

第55図ないし第57図は、第5の実施の形態の他の変形例を表すものである。本変形例は、第5の実施の形態の熔融工程において、変形例1と同様に、エネルギービームのエネルギー量を、二次元方向すなわちX方向およびY方向に変調させ、素材基板10の表面に対して、X方向熱分布81XおよびY方向熱分布81Yを与えるようにしたものであり、対応する構成要素には同一の符号を付して説明する。なお、変形例1と製造工程が重複する部分は、第7図ないし第11図および第13図を参照して説明し、第5の実施の形態と製造工程が重複する部分は、第47図および第48図を参照して説明する。

（触媒配置工程）

まず、変形例1と同様にして、第7図ないし第9図に示した工程により熔融工程を行い、素材基板10の表面に熱分布33を与える。次いで、変形例1と同様にして、第10図、第11図および第13図に示した工程により析出工程を行い、熱分布33に応じた位置すなわち高温領域33Hに対応する位置に第2の物質を析出させ、析出領域34を形成する。これにより、析出領域34のパターンを有する基板35が得られる。

（陰極形成工程）

次に、変形例1と同様にして第12図に示した工程により、第55図に示したように、例えばCVD法により基板35の上にカーボンナノチューブ36を成長



させて陰極 170 を形成する。カーボンナノチューブ 36 は析出領域 34 にのみ成長するので、カーボンナノチューブ 36 が二次元方向に配列された陰極 170 が形成される。1つの陰極 170 に含まれるカーボンナノチューブ 36 の数は、少なければ少ないほど望ましい。電界がより集中しやすくなるからである。

(分離溝形成工程)

続いて、第 5 の実施の形態と同様にして、第 47 図および第 48 図に示した工程により、分離溝形成工程を行う。これにより、第 56 図に示したように、二次元方向に配列されたカーボンナノチューブ 36 を回避して、その中間の位置に平行線状の分離溝 180 が形成される。

以上により、間隔をあけて配列されたカーボンナノチューブ 36 を各々一列ずつ有する複数の陰極 170 と、これらの陰極 170 を互いに分離する分離溝 180 とを備えた電界電子放出素子が得られる。

(FED)

第 57 図は、このような電界電子放出素子を用いた FED の概略構成を表すものである。この FED は、カソードパネル 200 とアノードパネル 300 とが対向配置されて一体化され、内部が高真空状態とされている。カソードパネル 300 は、上述した陰極 170 が形成された基板 35 により構成されている。アノードパネル 300 は、第 5 の実施の形態と同様に構成されている。

この FED では、例えばアノード電極 320R, 320G, 320B とカソード電極 210R, 210G, 210B との間に選択的に電圧を印加すると、その交点に位置する陰極 170 において電界電子放出が起こり、蛍光体膜 330R, 330G, 330B の蛍光体の発光により、所望の画像表示がなされる。ここでは、陰極 170 のカーボンナノチューブ 36 が間隔をあけて二次元に配列されているので、各カーボンナノチューブ 36 の表面における電界強度が大きくなり、電子放出特性が向上する。

このように本変形例では、変形例 1 と同様に、エネルギービーム 12 のエネルギー量を二次元方向に変調させることにより熱分布 33 を形成するようにしたので、素材基板 10 の表面に二次元方向に配列された析出領域 34 のパターンを形成することが可能となる。



また、変形例 1 と同様に、回折格子 3 2 を用いてエネルギービーム 1 2 を回折させることにより熱分布 3 3 を形成するようにしたので、回折格子 3 2 の周期間隔  $P_X$ ,  $P_Y$  を微細化することにより熱分布 3 3 の空間的周期  $T_X$ ,  $T_Y$  を容易に制御し、析出領域 3 4 の間隔  $L_X$ ,  $L_Y$  を微細化することができる。

〔変形例 1 6〕

第 5 8 図は、変形例 1 5 の分離溝形成工程において、分離溝 1 8 0 を格子状に形成するようにしたものである。この場合には、分離溝 1 8 0 の X 方向における間隔と Y 方向における間隔とは独立に設定することができる。

このように分離溝 1 8 0 を格子状に形成した場合には、FED のカソードパネルとして利用するためのカソード電極は、例えば、基板 3 5 の裏側から穴を開けて配線を行うことなどが可能である。

なお、変形例 1 5 の分離溝形成工程は、第 5 8 図の他にも様々な変形が可能である。例えば、分離溝形成工程は、析出領域 3 4 を形成した後、カーボンナノチューブ 3 6 を成長させて陰極 1 7 0 を形成する前に行っても良い。また、分離溝 1 8 0 は、カーボンナノチューブ 3 6 の複数列、例えば 2 列毎に形成することもできる。

〔第 6 の実施の形態〕

次に、第 5 9 A 図ないし第 6 2 図を参照して、本発明の第 6 の実施の形態に係る電界電子放出素子の製造方法および表示装置の製造方法を説明する。本実施の形態は、触媒配置工程において、変形例 2 と同様に、素材基板 1 0 の表面を放熱させることにより素材基板 1 0 の表面に突起を形成し、第 2 の物質を突起の先端部に析出させ、少なくとも先端部が第 2 の物質により構成された突起のパターンを有する基板を形成するようにしたものである。また、本実施の形態は、陰極形成工程において、基板と電極とを対向配置して両者の間に電界を印加し、低電圧で垂直にカーボンナノチューブを成長させるようにしたものである。これらを除いては、本実施の形態の製造方法は第 5 の実施の形態と同一であるので、対応する構成要素には同一の符号を付して説明する。なお、変形例 2 と製造工程が重複する部分については、第 1 図および第 1 4 図ないし第 1 7 図を参照して説明し、第 5 の実施の形態と製造工程が重複する部分については、第 4 7 図および第 4 8



図を参照して説明する。

（触媒配置工程）

まず、上記変形例 2 と同様にして、第 1 図に示した工程により溶融工程を行ったのち、第 1 4 図ないし第 1 6 図に示した工程により析出工程を行い、少なくとも先端部に鉄よりなる析出領域 4 2 が形成された突起 4 1 のパターンを有する基板 4 3 を形成する。

（陰極形成工程）

続いて、第 5 9 A 図ないし第 6 0 図を参照して陰極形成工程を説明する。変形例 2 と同様にして、第 1 7 図に示した工程により、例えば C V D 法あるいは P E C V D 法などにより、基板 4 3 の上にカーボンナノチューブ 4 4 を成長させて陰極 1 7 0（第 6 0 図参照）を形成する。このとき、第 5 9 A 図に示したように、基板 4 3 と例えばカーボン（C）よりなる電極 5 1 0 とを対向配置して両者の間に電圧を印加する。基板 4 3 には突起 4 1 が形成されているので、突起 4 1 の位置で電界が強まり、第 5 9 B 図に示したように、カーボンナノチューブ 4 4 を垂直に成長させることができる。よって、低電圧でカーボンナノチューブ 4 4 の成長方向を一定方向に制御することができる。こうして得られた陰極 1 7 0 は、カーボンナノチューブ 4 4 の配向性が高いので、F E D の陰極として利用すれば電子放出特性を向上させることができる。成長したカーボンナノチューブ 4 4 には、析出領域 4 2 に析出していた第 2 の物質 4 6、すなわち本実施の形態では鉄が内包される。

なお、このように電界を印加しながらカーボンナノチューブ 4 4 を成長させる場合には、素材基板 1 0 を構成する第 1 の物質として、例えばリン（P）を添加したシリコンなどの導電性の良好なものを用いることが好ましい。

（分離溝形成工程）

続いて、第 5 の実施の形態と同様にして、第 4 7 図および第 4 8 図に示した工程により、分離溝形成工程を行う。これにより、第 6 1 図に示したように、カーボンナノチューブ 4 4 の列を回避して、その中間の位置に分離溝 1 8 0 が形成される。

以上により、直線状に配列されたカーボンナノチューブ 4 4 を各々一列ずつ有



する複数の陰極 170 と、これらの陰極 170 を互いに分離する分離溝 180 とを備えた電界電子放出素子が得られる。

(FED)

第 62 図は、このような電界電子放出素子を用いた FED の概略構成を表すものである。この FED は、カソードパネル 200 とアノードパネル 300 とが対向配置されて一体化され、内部が高真空状態とされている。カソードパネル 200 は、上述した陰極 170 が形成された基板 43 により構成されている。アノードパネル 300 は、第 1 の実施の形態と同様に構成されている。

この FED では、例えばアノード電極 320R, 320G, 320B とカソード電極 210R, 210G, 210B との間に選択的に電圧を印加すると、その交点に位置する陰極 170 において電界電子放出が起こり、蛍光体膜 330R, 330G, 330B の蛍光体の発光により、所望の画像表示がなされる。ここでは、陰極 170 のカーボンナノチューブ 44 の成長方向が垂直に揃っており、配向性が高いので、放出される電子の量が均一化され、電子放出特性が向上する。また、輝度のばらつきが防止される。

このように本実施の形態では、素材基板 10 の所定の位置に、少なくとも先端部が第 2 の物質（鉄）により構成された突起 41 を形成するようにしたので、パターンを平面状にする場合に比べて析出領域 42 の幅をより微細にすることができ、第 5 の実施の形態に比べてより微細なパターンを形成することができる。

また、本実施の形態では、基板 43 と電極 510 とを対向配置して両者の間に電圧を印加するようにしたので、低電圧でカーボンナノチューブ 44 の成長方向を一定方向に制御することができる。よって、陰極 170 のカーボンナノチューブ 44 の配向性を高め、FED の陰極として利用すれば電子放出特性を向上させ、輝度のばらつきを防止することができる。

〔変形例 17〕

第 63A 図および第 63B 図は、第 6 の実施の形態の陰極形成工程の変形例を表している。本変形例では、第 63A 図に示したように、基板 43 を二枚対向配置し、突起 41 のパターンどうしを向かい合わせて、二枚の基板 43 の間に電界を印加するようにしたものである。本変形例でも、突起 41 の位置で電界が強ま



り、第63B図に示したように、両方の基板43の突起41の先端部からカーボンナノチューブ44を垂直に成長させることができる。よって、上記第6の実施の形態の効果に加え、二枚の基板43に同時にカーボンナノチューブ44を垂直に形成することができるので、生産効率を更に向上させることができる。

〔変形例18〕

続いて、第64図ないし第65B図を参照して、第6の実施の形態の陰極形成工程の他の変形例を説明する。本変形例では、電極として、基板43の突起41のパターンに対応する突起のパターンが形成されたものを用い、基板43の突起41のパターンと電極の突起のパターンとを向かい合わせて対向配置するようにしたものである。

まず、第64図に示したように、第6の実施の形態と同一の電極510に、第6の実施の形態の熔融工程および析出工程と同様にして突起511のパターンを形成し、突起電極512とする。突起511は、先端部に析出領域が形成されていないことを除いては、形状、幅Wおよび間隔Lなどすべて突起41と同様に形成される。

続いて、第65A図に示したように、基板43の突起41のパターンと突起電極512の突起511のパターンとを向かい合わせて対向配置し、基板43と突起電極512との間に電界を印加する。これにより、突起41、511の位置で電界が強まり、第65B図に示したように、基板43の突起41の先端部からカーボンナノチューブ44を垂直に成長させることができる。

〔変形例19〕

第66A図および第66B図は、第6の実施の形態の陰極形成工程の更に他の変形例を表している。本変形例では、第66A図に示したように、第5の実施の形態の平面状の析出領域14のパターンが形成された基板15と、変形例18の突起511のパターンが形成された突起電極512とを対向配置して電界を印加するようにしたものである。これにより、突起511の位置で電界が強まり、第66B図に示したように、析出領域14の位置からカーボンナノチューブ16を垂直に成長させることができる。成長したカーボンナノチューブ16には、析出領域14に析出していた第2の物質46、すなわち本実施の形態では鉄が内包さ



れる。

〔変形例 20〕

第 67A 図および第 67B 図は、第 5 の実施の形態の触媒配置工程の変形例を表している。本変形例では、触媒配置工程は、平坦状の電極の表面に、所望のパターンに応じて変調された熱分布を用いて突起のパターンを形成する「突起電極形成工程」と、触媒機能を有する金属を含む触媒溶液の中において、突起電極と導電性の基板との間に電界を印加して金属を還元し析出させることにより、基板上に、触媒機能を有する金属よりなり突起電極に対応したパターンを形成する「還元析出工程」とを含んでいる。

（突起電極形成工程）

まず、変形例 18 の第 64 図に示したように、平坦面を有する電極 510 の表面に、突起 511 のパターンを形成して突起電極 512 とする。突起 511 のパターンの形成方法は、変形例 18 で説明したのと同様である。

（還元析出工程）

そして、第 67A 図に示したように、カーボンナノチューブを形成するための触媒機能を有する金属、例えば鉄を含む触媒溶液 520 の中において、突起電極 512 と導電性の基板 530 とを対向配置して電界を印加する。触媒機能を有する金属としては、鉄に限らず、第 1 の実施の形態において第 2 の物質として挙げたものを用いることができる。これにより、突起 511 の位置で電界が強まり、第 67B 図に示したように、導電性の基板 530 に、突起 511 のパターンに対応して鉄を還元により析出させて析出領域 531 を形成することができる。こうして、析出領域 531 のパターンを有する基板 530 を得ることができ、触媒配置工程が終了する。

本変形例では、平坦な電極 510 の表面に、熱分布を用いて突起 511 のパターンを形成し、このパターンに対応して導電性の基板 530 に触媒金属（鉄）の析出領域 531 を形成するようにしたので、析出領域 531 を、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な幅および間隔で形成された突起 511 のパターンに対応して形成することができる。

〔第 7 の実施の形態〕



次に、第68A図ないし第70図を参照して、本発明の第7の実施の形態に係る電界電子放出素子の製造方法および表示装置の製造方法を説明する。本実施の形態は、陰極に対応して引き出し電極を形成する引き出し電極形成工程を更に含むものである。すなわち、本実施の形態は、上記変形例13において分離溝形成工程を行った後に、引き出し電極を形成し、続いてカーボンナノチューブを成長させて陰極を形成するようにしたものである。

(溶融工程および析出工程)

まず、第68A図に示したように、第5の実施の形態と同様にして溶融工程および析出工程を行い、析出領域14のパターンを有する基板15を形成する。なお、析出領域14は前述のようにほぼ平面状となっているが、第68A図および第68B図ではわかりやすくするため基板15の表面から突出して表している。

(分離溝形成工程)

続いて、第68B図に示したように、分離溝180を、析出領域14のパターンを回避して、その中間の位置に形成する。分離溝180の形成方法は、変形例13で第51図および第52図を参照して説明したのと同様である。

(引き出し電極形成工程)

分離溝180を形成したのち、引き出し電極形成工程を行う。まず、第69A図に示したように、基板15の上に、例えばスパッタリングまたは化学蒸着法により、例えば二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )などよりなる絶縁膜611を形成する。

続いて、第69B図に示したように、絶縁膜611の上に、例えばスパッタリングまたは化学蒸着法により、例えばニオブ(Nb)またはモリブデン(Mo)などよりなる導電性膜612を形成する。

導電性膜612を形成したのち、第69C図に示したように、例えばフォトリソグラフィおよび反応性イオンエッチングにより、絶縁膜611および導電性膜612に、析出領域14各々に対向して開口部613を形成する。これにより、基板15の上に、絶縁膜611を介してニオブまたはモリブデンよりなる引き出し電極614が形成される。

(陰極形成工程)

続いて、第70図に示したように、第5の実施の形態と同様にして析出領域1



4にカーボンナノチューブ16を成長させて陰極170を形成する。これにより陰極170に対応して引き出し電極614を有する電界電子放出素子が得られる。(FED)

第71図は、このような電界電子放出素子を用いたFEDの概略構成を表すものである。このFEDは、カソードパネル200とアノードパネル300とが対向配置されて一体化され、内部が高真空状態とされている。

カソードパネル200は、上述した陰極170およびこの陰極170に対応して引き出し電極614が形成された基板15により構成されている。引き出し電極614は、カソード電極210R、210G、210Bに対応してR用の引き出し電極614R、G用の引き出し電極614GおよびB用の引き出し電極614Bを含んでいる。R用の引き出し電極614R、G用の引き出し電極614GおよびB用の引き出し電極614Bは、図示しないスキヤンドライバに接続されている。

アノードパネル300は、アノード電極320R、320G、320Bに所定の直流電圧が固定的に印加されることを除いては、第1の実施の形態と同様に構成されている。なお、第71図では、アノード電極320Rおよび蛍光体膜330Rのみが示されている。

このFEDでは、例えば引き出し電極614R、614G、614Bとカソード電極210R、210G、210Bとの間に選択的に電圧を印加すると、その交点に位置する陰極170において電界電子放出が起こり、蛍光体膜330R、330G、330B(第6図参照)の蛍光体の発光により、所望の画像表示がなされる。ここでは、陰極170に対応して引き出し電極614が形成されているので、低い電圧で電界電子放出が発生する。

このように本実施の形態では、陰極170に対応して引き出し電極614を設けたので、低い電圧で電界電子放出を発生させることができる。

#### 〔変形例21〕

続いて、第72A図ないし第74図を参照して、第7の実施の形態の変形例を説明する。本変形例は、第7の実施の形態において、変形例11と同様に、金属触媒としての鉄(Fe)により構成された素材基板10の表面に突起のパターン



を形成したのち、この突起の最先端部分以外の表面に、カーボンナノチューブの成長を抑制する抑制層を形成するようにしたものであり、対応する構成要素には同一の符号を付して説明する。また、第5の実施の形態と製造工程が重複する部分は第47図および第48図を参照して説明し、第7の実施の形態と製造工程が重複する部分は第69A図ないし第69C図を参照して説明する。

すなわち、本変形例は、触媒配置工程として、素材基板10の表面に所望のパターンに応じて変調された熱分布11を与え、素材基板10の表面を溶融させる「溶融工程」と、素材基板10の表面を放熱させることにより、熱分布11に応じた位置に、すなわち所望のパターンで突起を形成する「突起形成工程」と、突起の最先端部分以外の表面に、カーボンナノチューブの成長を抑制する抑制層を形成する「抑制層形成工程」とを含むものである。必要に応じて、分離溝を形成する「分離溝形成工程」を行ってもよい。そののち、抑制層で覆われていない突起の最先端部分にカーボンナノチューブを成長させて陰極を形成する「陰極形成工程」を行う。

(溶融工程および突起形成工程)

まず、変形例11と同様にして溶融工程および突起形成工程を行い、第72A図に示したように、素材基板10の表面に突起134のパターンを形成する。

(分離溝形成工程)

そののち、第5の実施の形態と同様にして、第47図および第48図に示した工程により、第72B図に示したように、分離溝180を形成する。

(抑制層形成工程)

次に、変形例11と同様にして、第44図に示した工程により、第72C図に示したように、突起134の最先端部分134B以外の表面に、抑制層161を形成する。

以上により、触媒配置工程が完了し、突起134の最先端部分134B以外の表面に抑制層161が形成された基板700が形成される。

(引き出し電極形成工程)

基板700を形成したのち、第7の実施の形態と同様にして、第69A図ないし第69C図に示した工程により、引き出し電極形成工程を行う。すなわち、ま



ず、第73A図に示したように、基板700の上に、例えばスパッタリングまたは化学蒸着法により、例えば二酸化ケイ素などよりなる絶縁膜611を形成する。

続いて、第73B図に示したように、絶縁膜611の上に、例えばスパッタリングまたは化学蒸着法により、例えばニオブ（Nb）またはモリブデン（Mo）などよりなる導電性膜612を形成する。

導電性膜612を形成したのち、第73C図に示したように、例えばフォトリソグラフィおよび反応性イオンエッチングにより、絶縁膜611および導電性膜612に、突起134の最先端部分134Bの各々に対向して開口部613を形成する。これにより、基板700の上に、絶縁膜611を介してニオブまたはモリブデンよりなる引き出し電極614が形成される。

（陰極形成工程）

続いて、第74図に示したように、変形例11と同様にして突起134の最先端部分134Bからカーボンナノチューブ163を成長させて陰極710を形成する。これにより、陰極710に対応して引き出し電極614を有する電界電子放出素子が得られる。

このように本変形例では、上記第7の実施の形態の効果に加えて、突起134の最先端部分134B以外の表面に抑制層161を形成するようにしたので、突起134の最先端部分134Bのみにカーボンナノチューブ163を成長させることができる。

特に、抑制層161の材料として絶縁体材料を用いた場合には、突起134の最先端部分134Bの周辺が絶縁体材料よりなる抑制層161で満たされるので、カーボンナノチューブ163の周辺に絶縁物が存在しない場合に比べて、より高い電界をカーボンナノチューブ163に集中させることができる。

以上、実施の形態および変形例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および変形例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態では、パルスの照射回数によりエネルギービーム12のエネルギー量を調整するようにしたが、パルスの照射回数、照射強度およびパルス幅のそれぞれを調整することが可能である。

また、上記実施の形態および変形例では、熱分布11，41を回折格子13，



32, 43を用いて形成するようにしたが、ビームスプリッタおよびミラーを用いて形成してもよい。

更に、上記実施の形態および変形例では、XeClエキシマレーザを用いてエネルギービーム12を照射するようにしたが、XeClエキシマレーザ以外のレーザを用いるようにしてもよく、更に、加熱手段として、変調により熱分布を形成できるものであれば、一般的な汎用の電気加熱炉（拡散炉）もしくはランプなどの他の方法により加熱するようにしてもよい。

加えて、上記各実施の形態および上記変形例では、析出工程または突起形成工程での放熱を溶融工程を終了したのちの常温による自然冷却としたが、常温未満の温度により強制的に冷却して析出工程または突起形成工程を短縮することも可能である。

更にまた、例えば、変形例15の陰極形成工程において、第6の実施の形態のように基板35と図示しない電極とを対向配置して両者の間に電圧を印加するようにしてもよい。

加えてまた、例えば、上記第2の実施の形態と上記第6の実施の形態とを組み合わせ、基板と電極との間に電界を印加させることにより垂直方向に揃えて成長させたカーボンナノチューブの高さを均一化するようにすれば、カーボンナノチューブの形状および成長方向を均一化することができ、これをFEDに用いれば更に電界放出特性を高めることができる。

更にまた、例えば、上記第2の実施の形態と同様にしてカーボンナノチューブ16の高さを均一化したのち、固定層18の上に、上記第7の実施の形態と同様にしてニオブまたはモリブデンよりなる引き出し電極を形成するようにしてもよい。なお、この場合には、固定層18を絶縁性材料により構成することが望ましい。

加えてまた、例えば、電界電子放出素子の製造方法および表示装置の製造方法において、上記変形例15では変形例1と同様にして触媒配置工程を行う場合について説明し、上記第6の実施の形態では変形例2と同様にして触媒配置工程を行う場合について説明し、上記変形例21では変形例11と同様にして触媒配置工程を行う場合について説明したが、変形例3ないし変形例10で説明した触媒



配置工程の変形例についても、電界電子放出素子の製造方法または表示装置の製造方法に適用可能である。

更にまた、触媒機能を有する金属を基板に配置する方法は、上記各実施の形態および上記変形例に限られない。例えば、触媒金属よりなる基板に突起を形成し、この突起の上面を平坦化するようにしてもよい。

加えてまた、上記各実施の形態および上記変形例では、筒状炭素分子としてカーボンナノチューブを形成する場合について説明したが、本発明は、カーボンナノチューブに限らず、カーボンナノホーンあるいはカーボンナノファイバー等を形成する場合にも適用可能である。

以上説明したように本発明の筒状炭素分子の製造方法によれば、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子を形成するための触媒機能を有する金属を配置し、筒状炭素分子を成長させるようにしたので、熱分布を制御することにより、従来のフォトリソグラフィでは不可能であった微細な幅および間隔のパターンを形成し、このパターン通りに筒状炭素分子が規則正しく配列された筒状炭素分子構造体を得ることができる。

本発明の記録装置の製造方法によれば、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子を形成するための触媒機能を有する金属を配置し、筒状炭素分子を成長させ、筒状炭素分子の先端を所定の平面に形成すると共に先端を開放端としたのち、開放端から筒状炭素分子の先端部に磁気材料を挿入して磁性層を形成するようにしたので、着磁の長さを従来のフォトリソグラフィでは不可能な小さな寸法とすることができる。よって、極めて記録密度を高くすることができる。また、磁性層は筒状炭素分子により隔離されているので、隣接する他の筒状炭素分子内の磁性層の影響を受けることなく、所定の磁化方向を長期間安定して保持することができ、記録装置の信頼性を向上させることができる。

以上説明したように本発明の電界電子放出素子の製造方法、本発明の電界電子放出素子、本発明の表示装置の製造方法または本発明の表示装置によれば、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置する触媒配置工程と、筒状炭素分子を成長させて陰極を形成する陰極形成工程とを含むようにしたので、熱分布を制御することにより、従来のフォトリ



ソグラフィでは不可能であった微細な幅および間隔のパターンで触媒金属を配置し、このパターン通りに筒状炭素分子が規則正しく配列された陰極を得ることができる。



## 請求の範囲

1. 変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を配置する触媒配置工程と、

筒状炭素分子を成長させる成長工程と

を含むことを特徴とする筒状炭素分子の製造方法。

2. 前記熱分布はエネルギービームを一次元または二次元方向に回折させることにより与える

ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

3. 前記筒状炭素分子の先端を所定の平面内に形成すると共に前記先端を開放端とする高さ均一化工程を更に含む

ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

4. 前記高さ均一化工程において、少なくとも前記筒状炭素分子の周囲に固定層を形成して前記筒状炭素分子を固定したのち、前記固定層と共に前記筒状炭素分子を研磨する

ことを特徴とする請求の範囲第3項記載の筒状炭素分子の製造方法。

5. 前記研磨を、化学機械研磨により行う

ことを特徴とする請求の範囲第4項記載の筒状炭素分子の製造方法。

6. 前記成長工程において、前記筒状炭素分子の先端に所望の物質を内包させることを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

7. 前記所望の物質は、誘電体材料または導電体材料からなる

ことを特徴とする請求の範囲第6項記載の筒状炭素分子の製造方法。

8. 前記所望の物質は、触媒機能を有する金属からなる

ことを特徴とする請求の範囲第6項記載の筒状炭素分子の製造方法。

9. 前記複数の筒状炭素分子の開放端から前記筒状炭素分子の少なくとも先端部に磁気材料を挿入させる挿入工程を更に含む

ことを特徴とする請求の範囲第3項記載の筒状炭素分子の製造方法。

10. 前記高さ均一化工程において、少なくとも前記筒状炭素分子の周囲に固定層を形成して前記筒状炭素分子を固定したのち、前記固定層と共に前記筒状炭素



分子を研磨し、

前記挿入工程において、前記固定層の上に前記開放端を塞ぐように前記磁気材料よりなる薄膜を形成したのち、前記薄膜を研磨する

ことを特徴とする請求の範囲第9項記載の筒状炭素分子の製造方法。

11. 前記研磨を、化学機械研磨により行う

ことを特徴とする請求の範囲第10項記載の筒状炭素分子の製造方法。

12. 前記触媒配置工程は、

第1の物質中に第2の物質を添加材として含む素材基板の表面に対して変調された熱分布を与え、前記素材基板の表面を熔融させる熔融工程と、

前記素材基板の表面を放熱させることにより、前記熱分布に応じた位置に前記第2の物質を析出させる析出工程と

を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

13. 前記第2の物質は、添加により前記第1の物質の融点を低下させる物質である

ことを特徴とする請求の範囲第12項記載の筒状炭素分子の製造方法。

14. 前記析出工程において、前記素材基板の表面を放熱させることにより前記第2の物質を前記素材基板の表面に平面状に析出させる

ことを特徴とする請求の範囲第12項記載の筒状炭素分子の製造方法。

15. 前記析出工程において、前記素材基板の表面を放熱させることにより前記素材基板の表面に突起を形成し、前記第2の物質を前記突起の少なくとも先端部に析出させる

ことを特徴とする請求の範囲第12項記載の筒状炭素分子の製造方法。

16. 前記第1の物質は半導体または金属であり、前記第2の物質は触媒機能を有する金属である

ことを特徴とする請求の範囲第12項記載の筒状炭素分子の製造方法。

17. 前記触媒配置工程は、

素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、前記素材基板の表面を熔融させる熔融工程と、

前記素材基板の表面を放熱させることにより、前記素材基板の前記熱分布に応



じた位置に少なくとも先端部が転写物質からなる突起を形成して、表面に突起のパターンを有する転写用原盤を作製する原盤作製工程と、

前記転写用原盤のパターンを被転写基板に転写させて基板を作製する転写工程とを含み、

前記基板上に前記筒状炭素分子を成長させる

ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

18. 前記転写工程において、前記転写用原盤と前記被転写基板との相対位置をずらして、前記転写用原盤のパターンを前記被転写基板に複数回転写させる

ことを特徴とする請求の範囲第17項記載の筒状炭素分子の製造方法。

19. 前記転写工程において加熱処理を行う

ことを特徴とする請求の範囲第17項記載の筒状炭素分子の製造方法。

20. 前記触媒配置工程は、

素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、前記素材基板の表面を溶融させる溶融工程と、

前記素材基板の表面を放熱させることにより、前記熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成する突起形成工程と、

前記突起に筒状炭素分子の触媒機能を有する金属よりなる金属基板を押し当てることにより、前記突起の先端部に触媒金属を付着させる付着工程と

を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

21. 前記触媒配置工程は、

素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、前記素材基板の表面を溶融させる溶融工程と、

前記素材基板の表面を放熱させることにより、前記熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成する突起形成工程と、

前記突起の上面を平坦化する平坦化工程と

を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

22. 前記突起の平坦化された上面を被転写基板に転写する上面転写工程を更に含む

ことを特徴とする請求の範囲第21項記載の筒状炭素分子の製造方法。



23. 前記触媒配置工程は、

素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、前記素材基板の表面を溶融させる溶融工程と、

前記素材基板の表面を放熱させることにより、前記熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成する突起形成工程と、

前記突起の最先端部分以外の表面に、筒状炭素分子の成長を抑制する抑制層を形成する抑制層形成工程と

を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の筒状炭素分子の製造方法。

24. 変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を配置し、その触媒機能を有する金属を利用して筒状炭素分子を成長させることにより形成された

ことを特徴とする筒状炭素分子。

25. 変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を配置する触媒配置工程と、

筒状炭素分子を成長させる成長工程と、

前記筒状炭素分子の先端を所定の平面内に形成すると共に前記先端を開放端とする高さ均一化工程と、

前記開放端から前記筒状炭素分子の少なくとも先端部に磁気材料を挿入する挿入工程と

を含むことを特徴とする記録装置の製造方法。

26. 前記高さ均一化工程において、少なくとも前記筒状炭素分子の周囲に固定層を形成して前記筒状炭素分子を固定し、前記固定層と共に前記筒状炭素分子を研磨し、

前記挿入工程において、前記固定層の上に前記開放端を塞ぐように前記磁気材料よりなる薄膜を形成し、前記薄膜を研磨する

ことを特徴とする請求の範囲第25項記載の記録装置の製造方法。

27. 前記研磨を、化学機械研磨により行う

ことを特徴とする請求の範囲第26項記載の記録装置の製造方法。

28. 変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有す



る金属を基板に配置する触媒配置工程と、

筒状炭素分子を成長させて陰極を形成する陰極形成工程と

を含むことを特徴とする電界電子放出素子の製造方法。

29. 前記陰極形成工程において、前記基板と電極とを対向配置して前記基板と前記電極との間に電界を印加する

ことを特徴とする請求の範囲第28項記載の電界電子放出素子の製造方法。

30. 前記基板は、前記金属よりなる平面状のパターンを有する

ことを特徴とする請求の範囲第28項記載の電界電子放出素子の製造方法。

31. 前記基板は、少なくとも先端部が前記金属よりなる突起のパターンを有する

ことを特徴とする請求の範囲第28項記載の電界電子放出素子の製造方法。

32. 前記陰極形成工程において、前記基板を二枚対向配置し、前記突起のパターンどうしを向かい合わせて、前記二枚の基板の間に電界を印加する

ことを特徴とする請求の範囲第31項記載の電界電子放出素子の製造方法。

33. 前記電極として、前記基板のパターンに対応する突起のパターンが形成されたものを用い、前記基板のパターンと前記電極の突起のパターンとを向かい合わせて対向配置する

ことを特徴とする請求の範囲第29項記載の電界電子放出素子の製造方法。

34. 前記金属の配置される間隔は100nm以下である

ことを特徴とする請求の範囲第28項記載の電界電子放出素子の製造方法。

35. 前記金属の配置される間隔は50nm以下である

ことを特徴とする請求の範囲第28項記載の電界電子放出素子の製造方法。

36. 前記触媒配置工程は、

平坦電極の表面に、所望のパターンに応じて変調された熱分布を用いて突起のパターンを形成する突起電極形成工程と、

触媒機能を有する金属を含む触媒溶液の中において、前記突起電極と導電性の基板との間に電界を印加して前記金属を還元し析出させることにより、前記基板上に、触媒機能を有する金属よりなり前記突起電極に対応したパターンを形成する還元析出工程と



を含むことを特徴とする請求の範囲第 28 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

37. 前記基板の表面に、前記金属を回避して分離溝を形成する分離溝形成工程を更に含む

ことを特徴とする請求の範囲第 28 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

38. 前記分離溝を、エネルギービームの照射により形成する

ことを特徴とする請求の範囲第 37 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

39. 前記分離溝を、前記エネルギービームを一次元方向または二次元方向に回折させることにより形成する

ことを特徴とする請求の範囲第 37 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

40. 前記分離溝を、平行線状または格子状に形成する

ことを特徴とする請求の範囲第 37 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

41. 前記陰極に対応して引き出し電極を形成する引き出し電極形成工程を更に含む

ことを特徴とする請求の範囲第 28 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

42. 前記引き出し電極形成工程を、前記触媒配置工程と前記陰極形成工程との間に行う

ことを特徴とする請求の範囲第 41 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

43. 前記引き出し電極形成工程は、

前記基板の上に絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程と、

前記絶縁膜の上に導電性膜を形成する導電性膜形成工程と、

前記絶縁膜および前記導電性膜に前記陰極各々に対向して開口部を形成する開口部形成工程と

を含むことを特徴とする請求の範囲第 41 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

44. 前記筒状炭素分子の先端を所定の平面内に形成すると共に前記先端を開放端とする高さ均一化工程を更に含む

ことを特徴とする請求の範囲第 28 項記載の電界電子放出素子の製造方法。

45. 前記高さ均一化工程において、少なくとも前記筒状炭素分子の周囲に固定



層を形成して前記筒状炭素分子を固定したのち、前記固定層と共に前記筒状炭素分子を研磨する

ことを特徴とする請求の範囲第44項記載の電界電子放出素子の製造方法。

46. 前記研磨を、化学機械研磨により行う

ことを特徴とする請求の範囲第45項記載の電界電子放出素子の製造方法。

47. 変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置し、その触媒機能を有する金属を利用して成長させられた筒状炭素分子を有する陰極を備えた

ことを特徴とする電界電子放出素子。

48. 電界電子放出素子と、この電界電子放出素子から放出された電子の衝突に応じて発光する発光部とを備えた表示装置の製造方法であって、

前記電界電子放出素子を形成する工程は、

変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置する触媒配置工程と、

筒状炭素分子を成長させて陰極を形成する陰極形成工程と

を含むことを特徴とする表示装置の製造方法。

49. 電界電子放出素子と、この電界電子放出素子から放出された電子の衝突に応じて発光する発光部とを備えた表示装置であって、

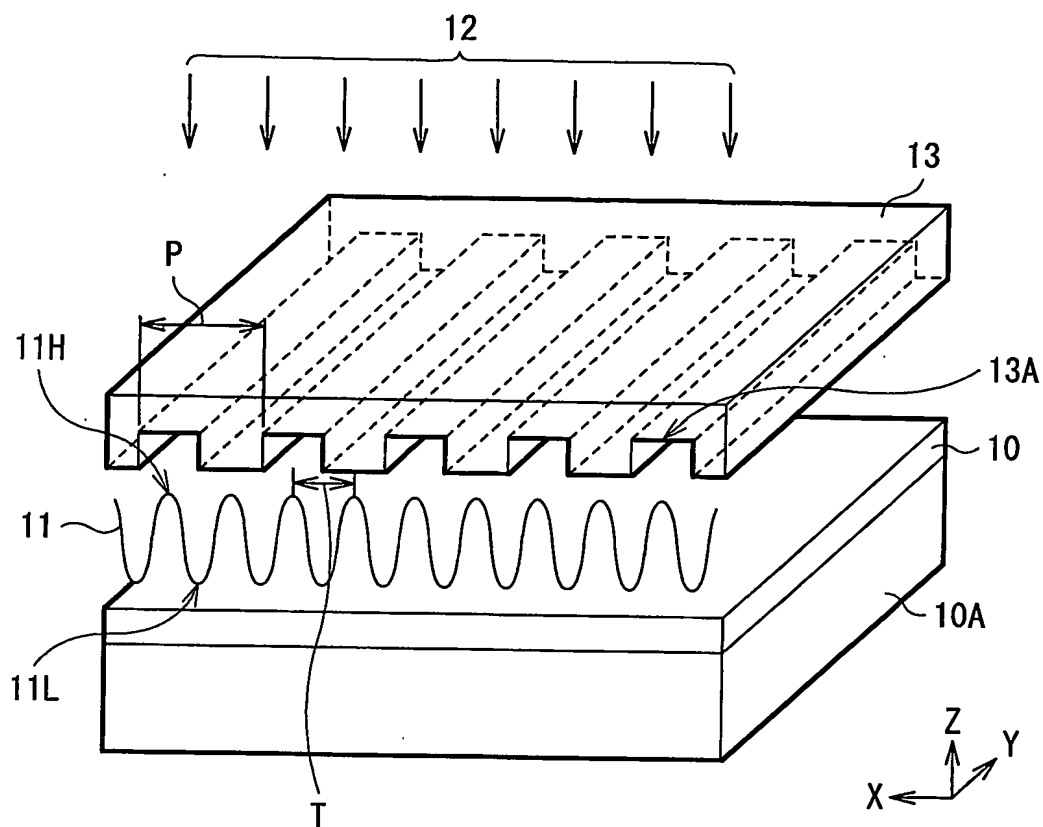
前記電界電子放出素子は、変調された熱分布による溶融を利用して、筒状炭素分子の触媒機能を有する金属を基板に配置し、その触媒機能を有する金属を利用して成長させられた筒状炭素分子を有する陰極を備えた

ことを特徴とする表示装置。

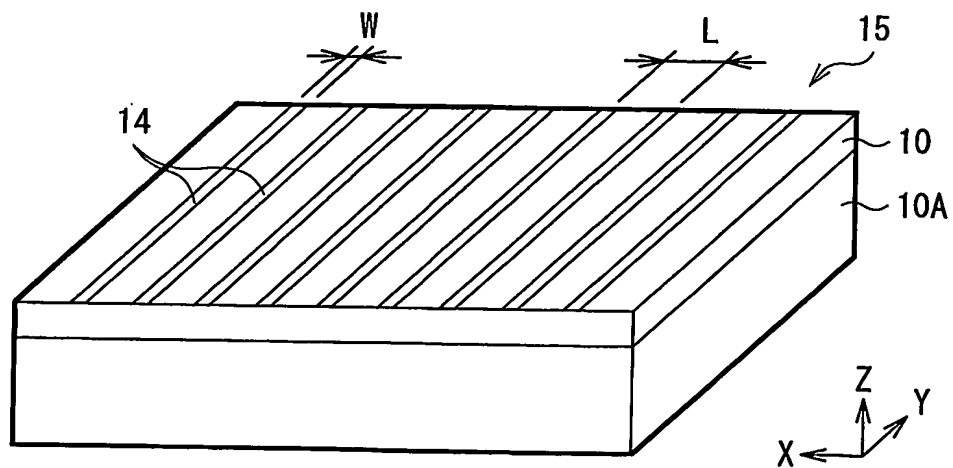


1/51

第1図



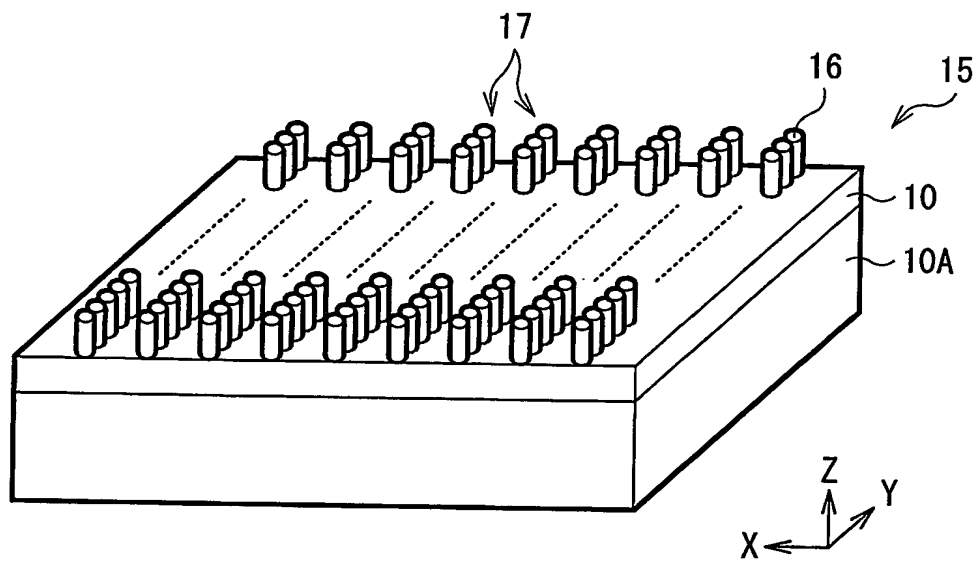
第2図



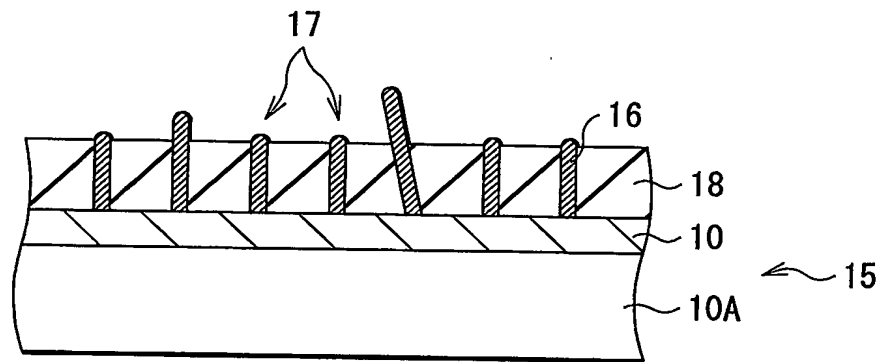


2/51

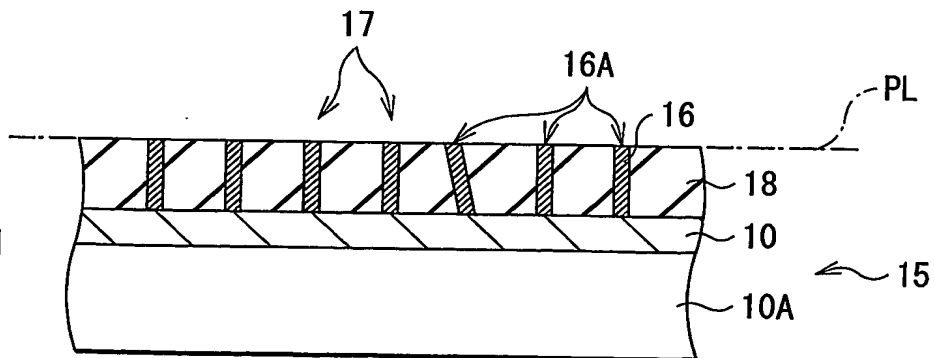
第3図



第4A図



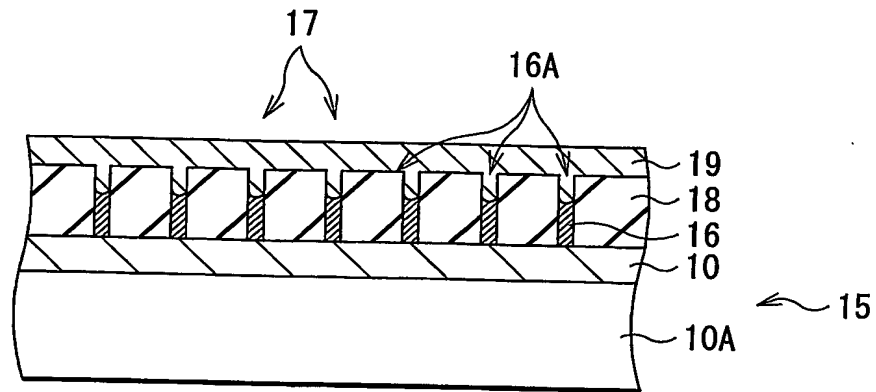
第4B図



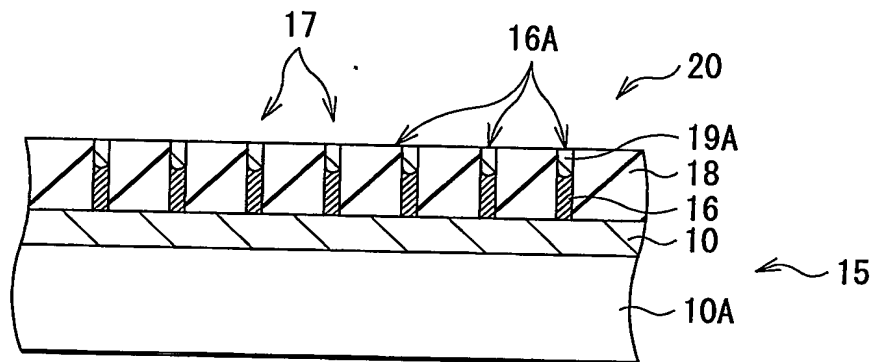


3/51

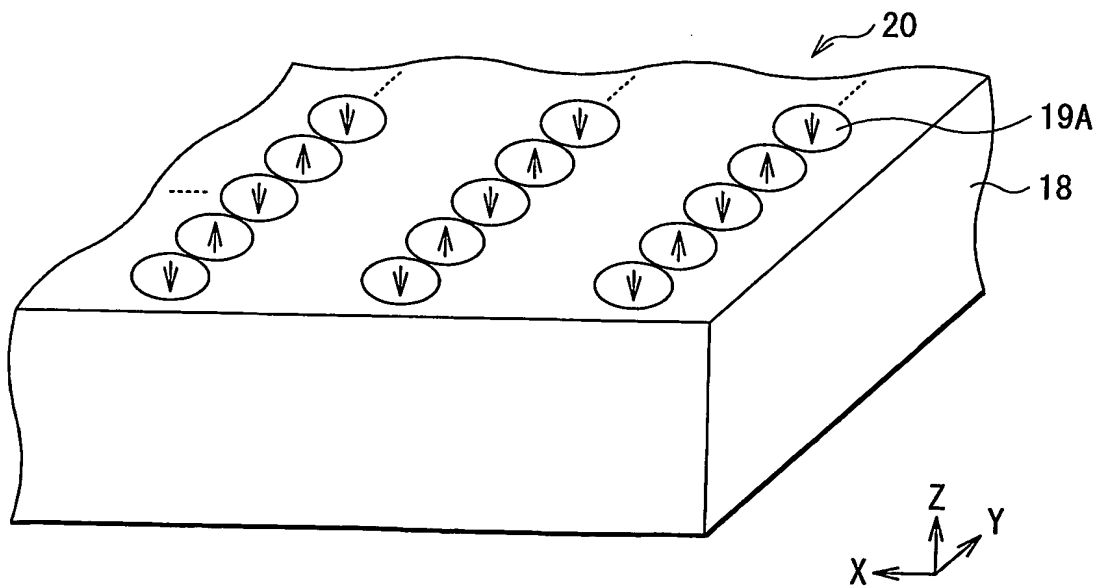
第5A図



第5B図



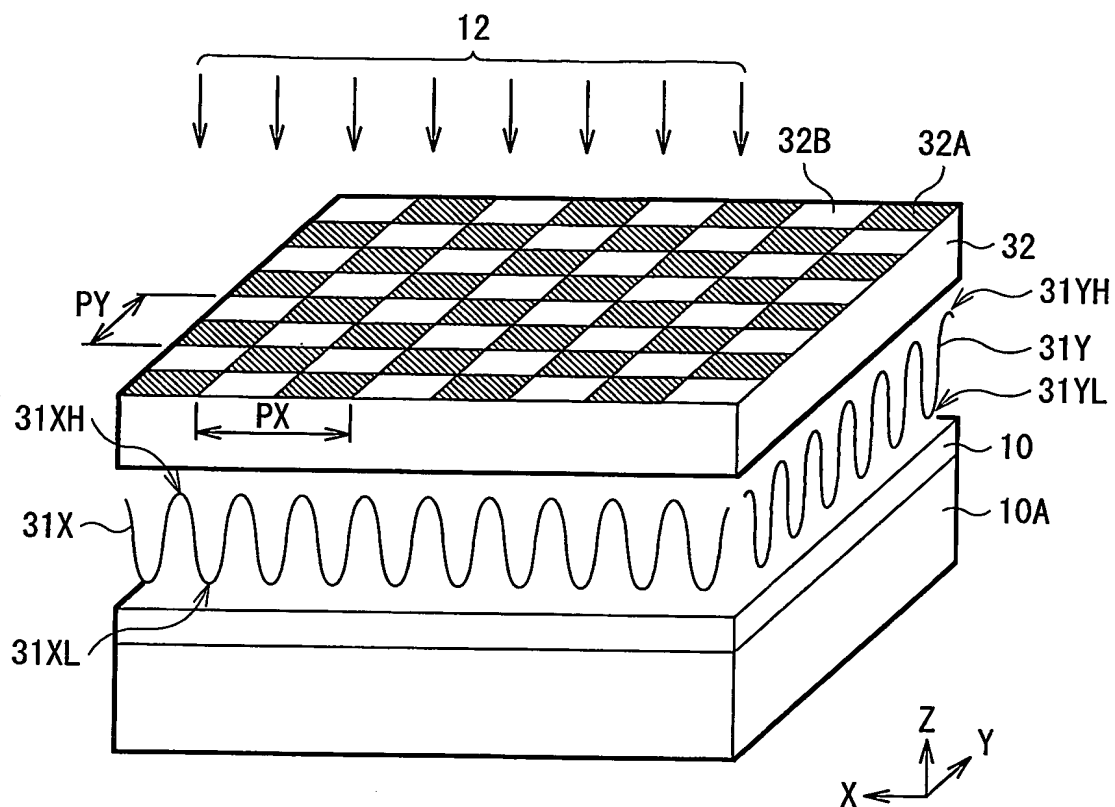
第6図





4/51

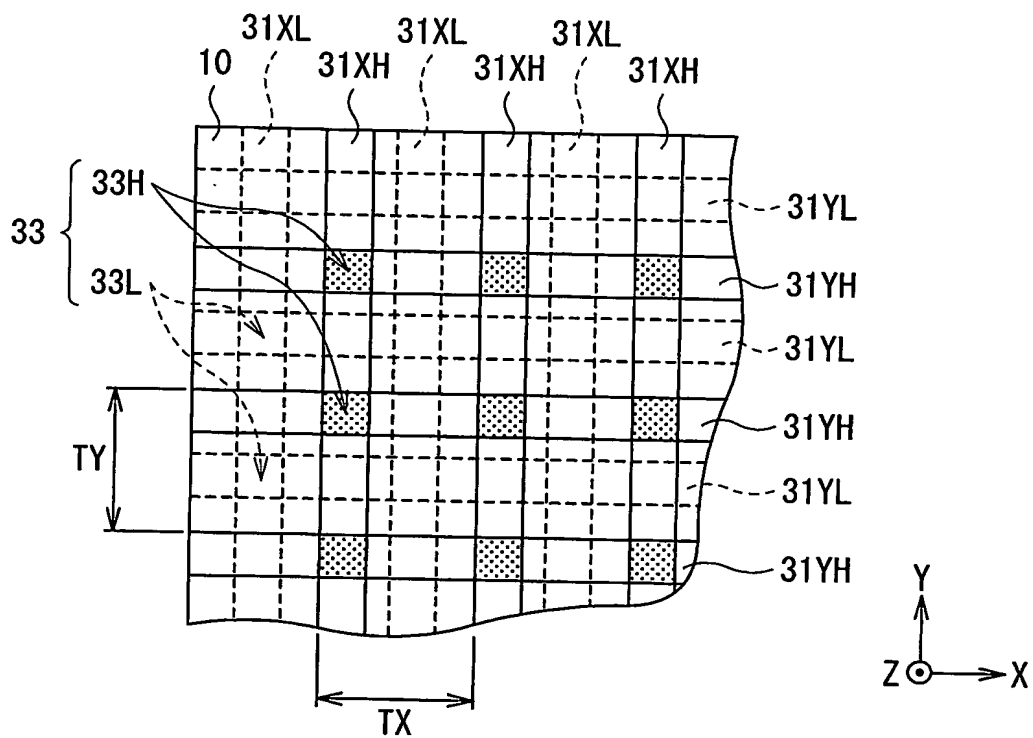
第7図



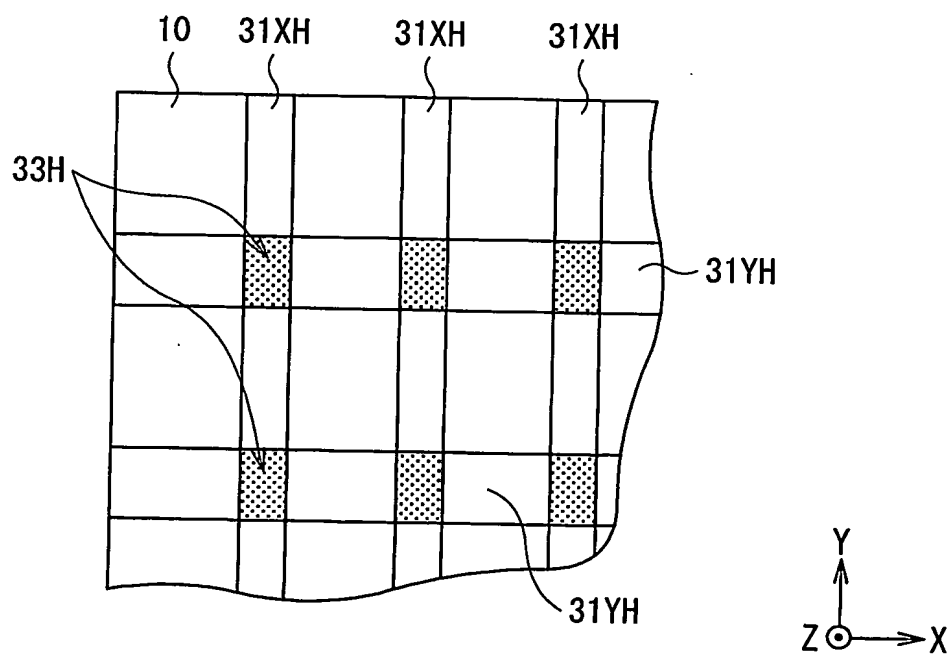


5/51

第8図



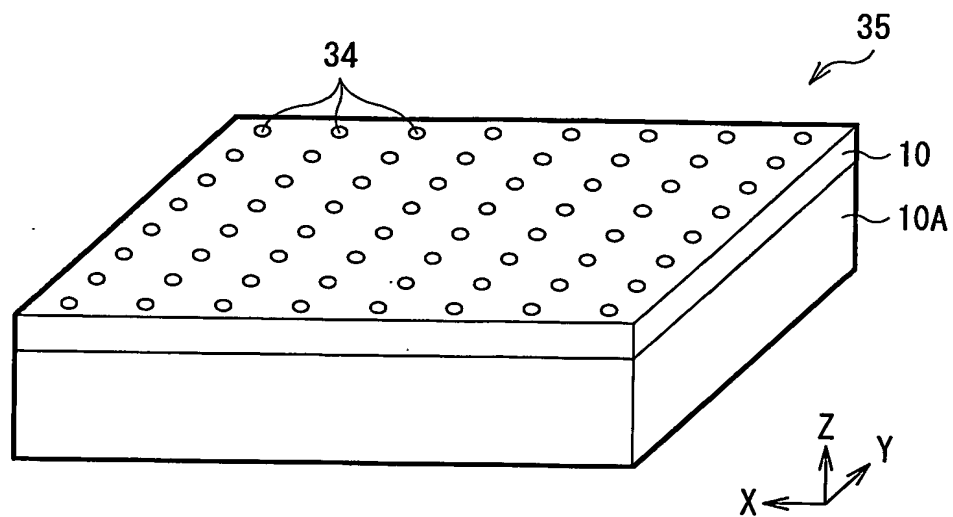
第9図



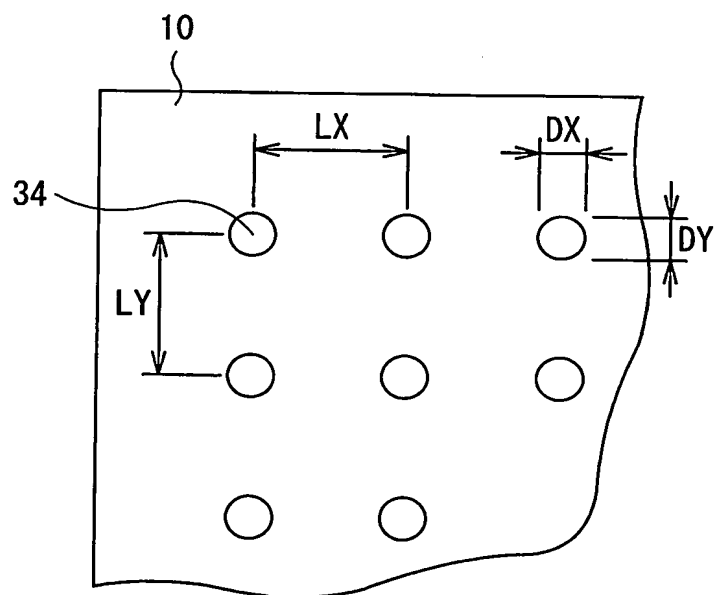


6/51

第10図



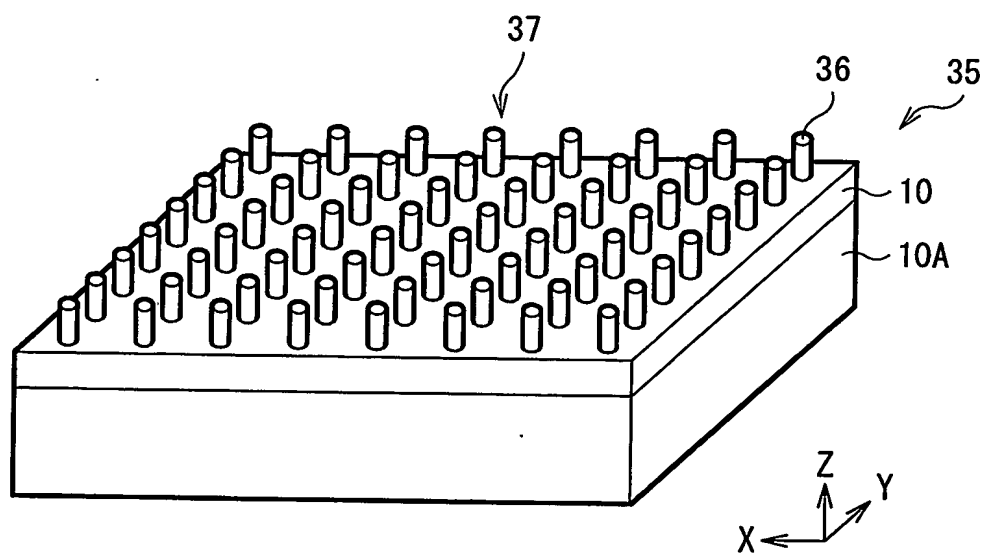
第11図



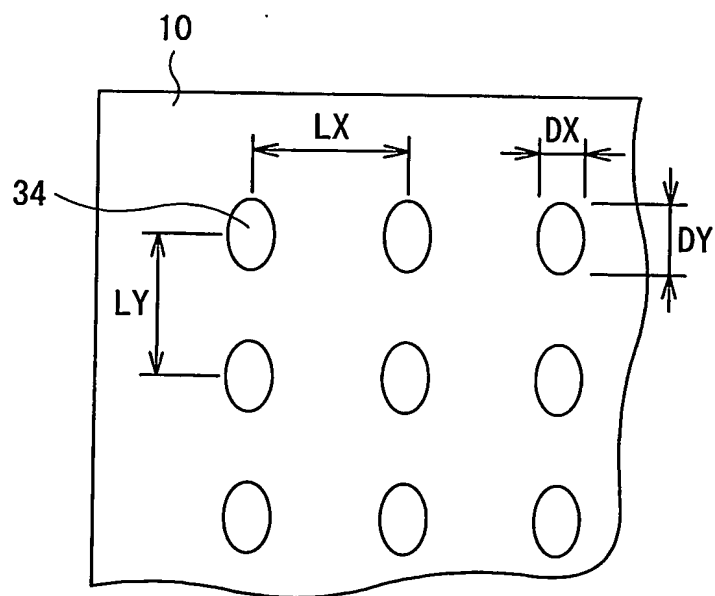


7/51

第12図

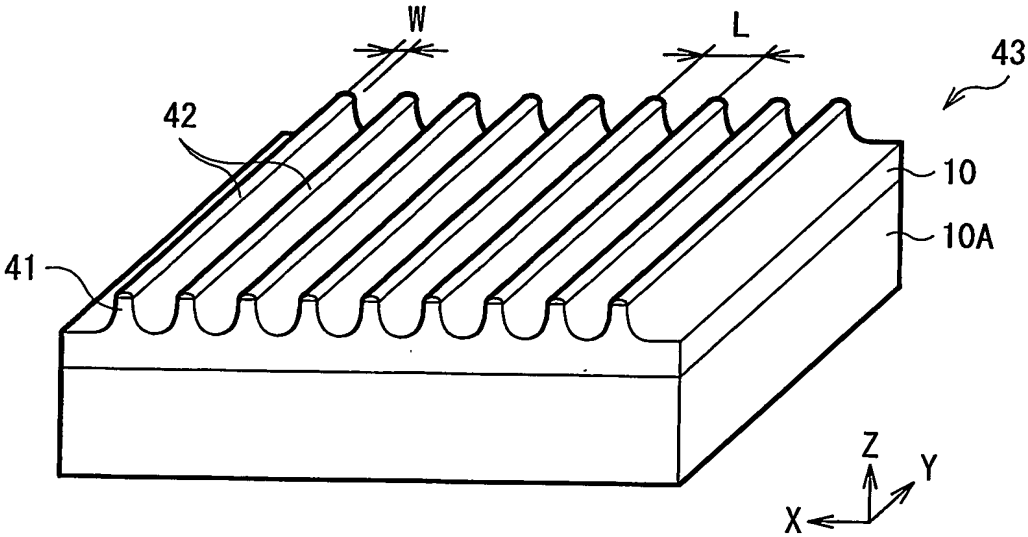


第13図

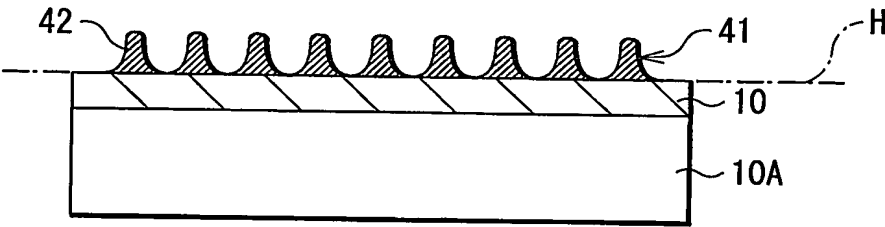




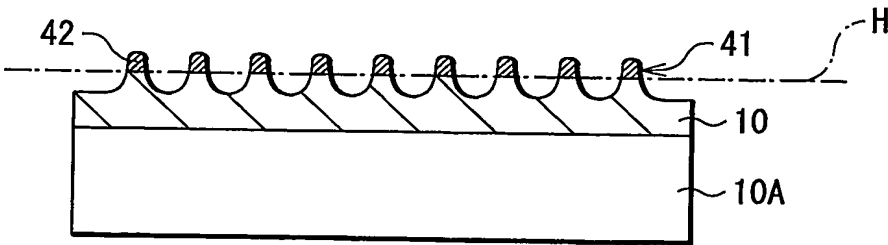
第14図



第15図



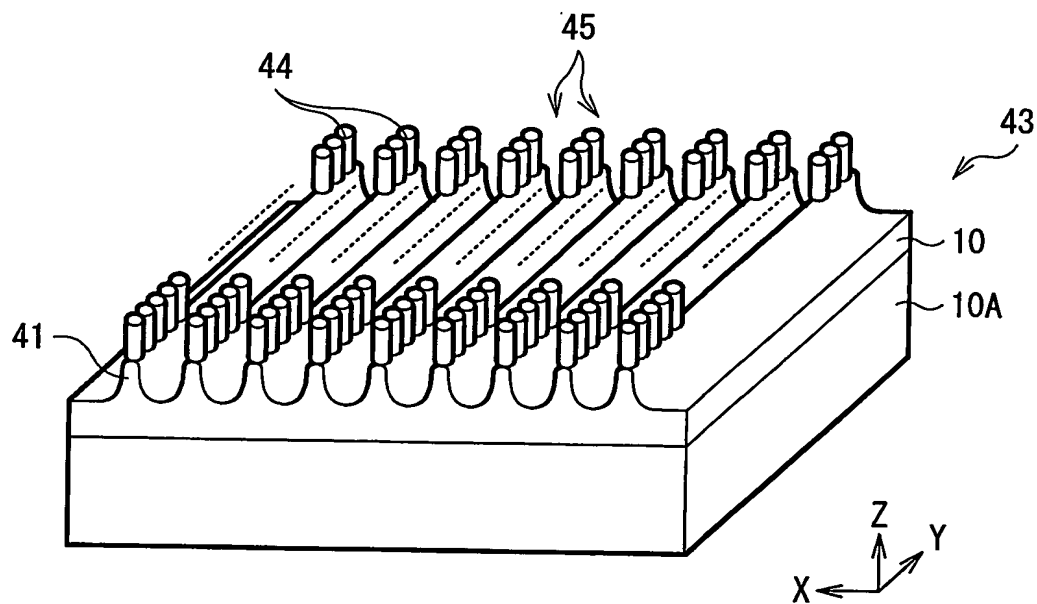
第16図



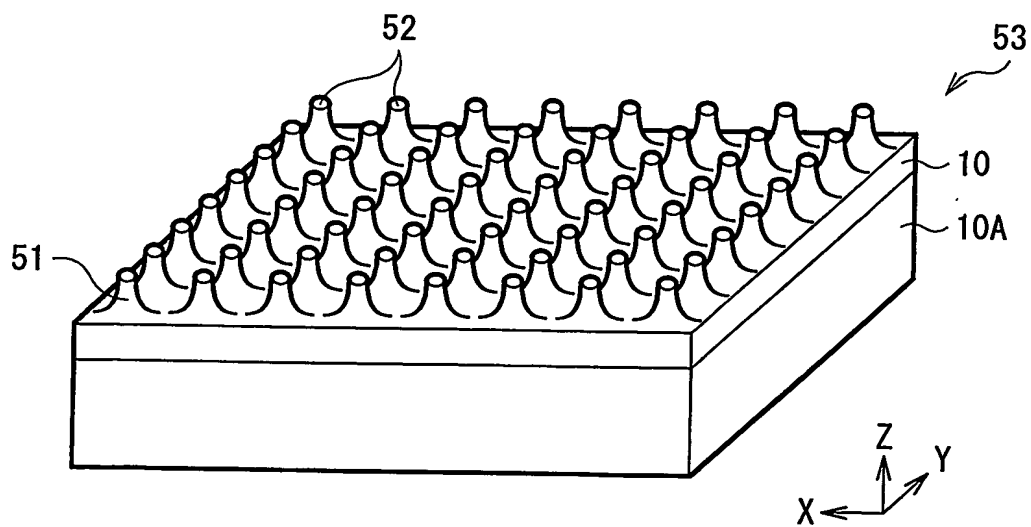


9/51

第17図



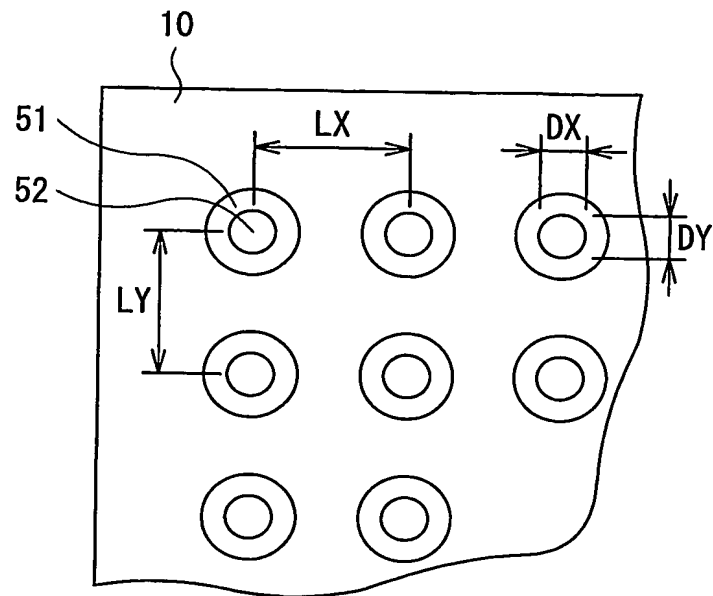
第18図



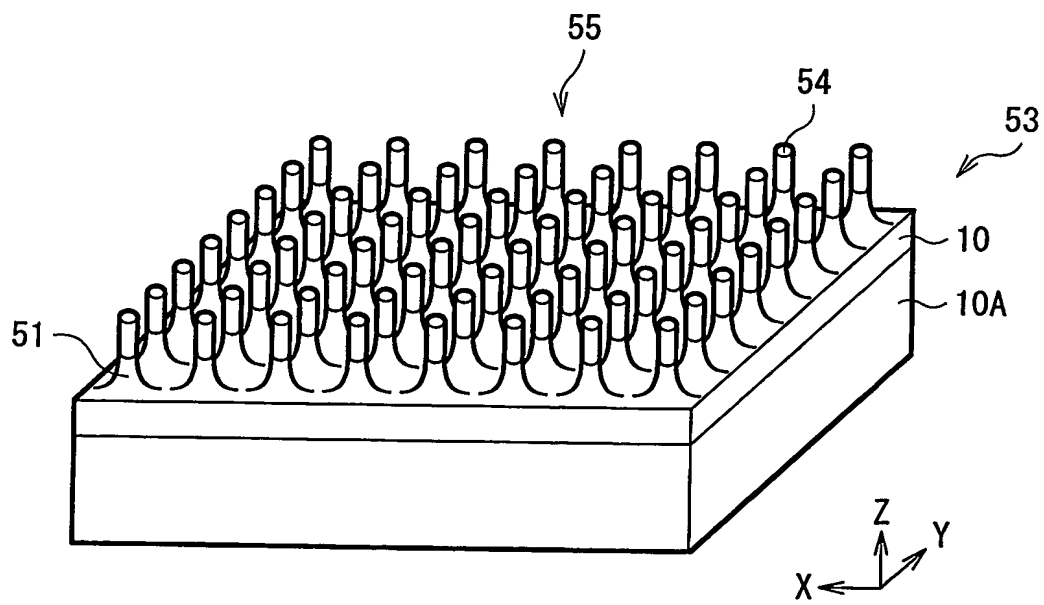


10/51

第19図



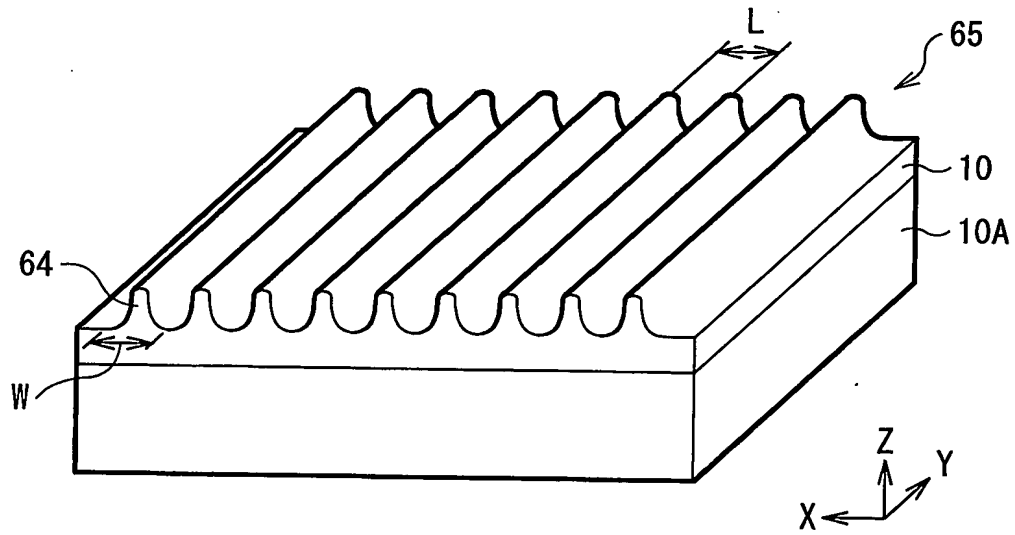
第20図





11/51

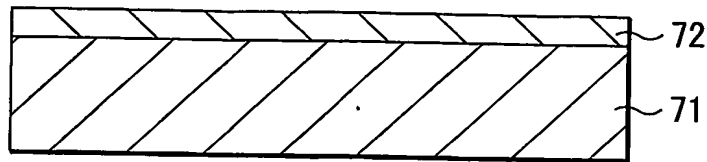
第21図



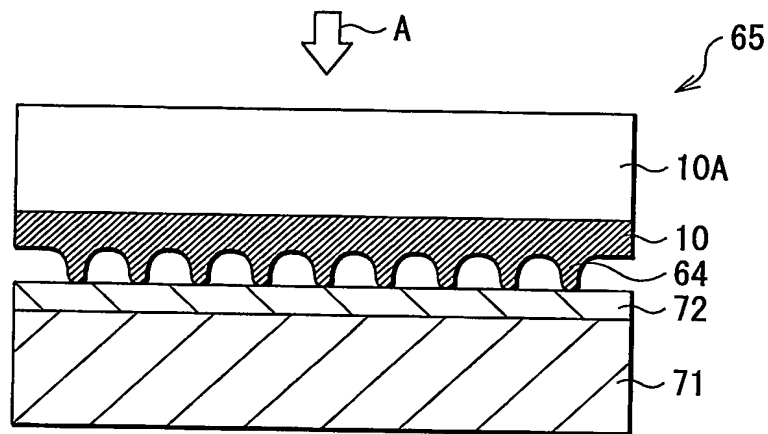


12/51

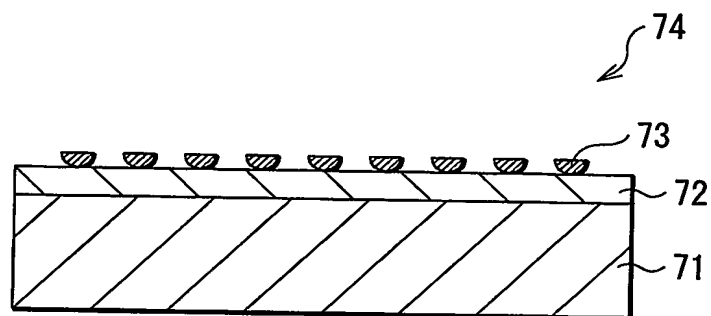
第22A図



第22B図

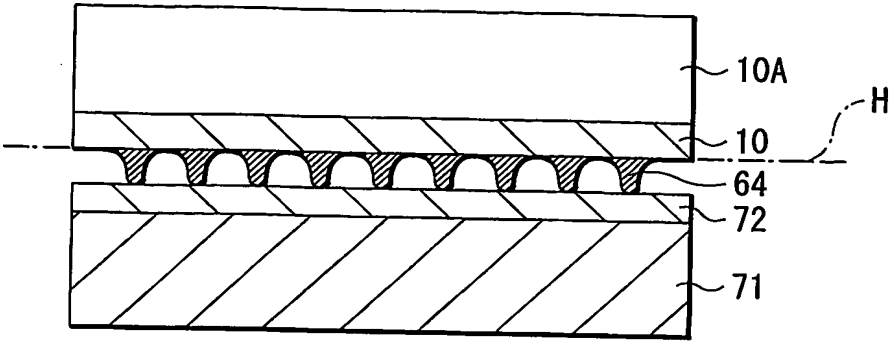


第22C図

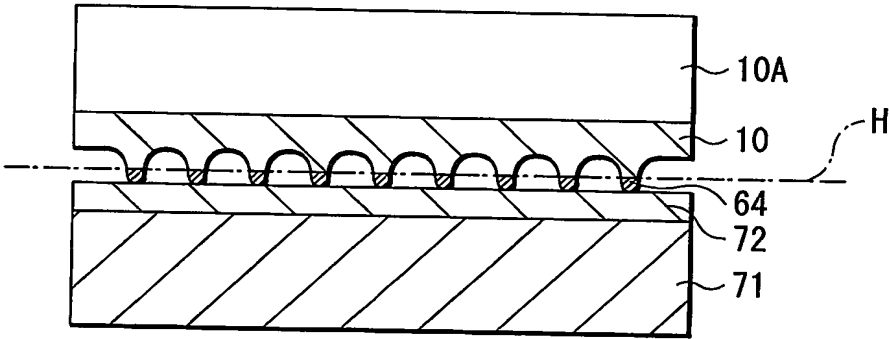




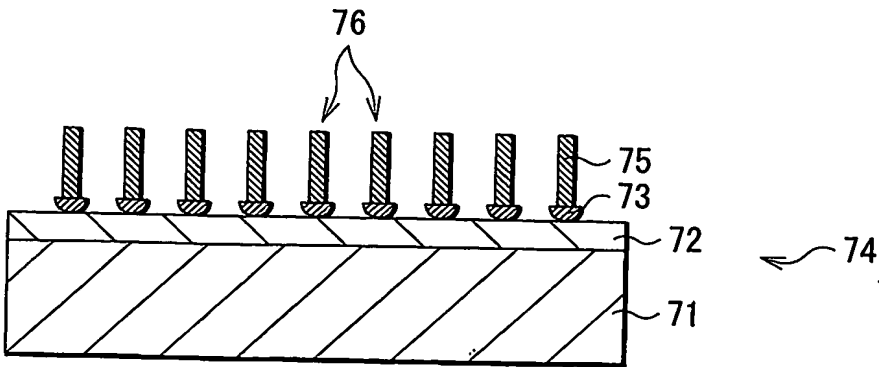
第23図



第24図



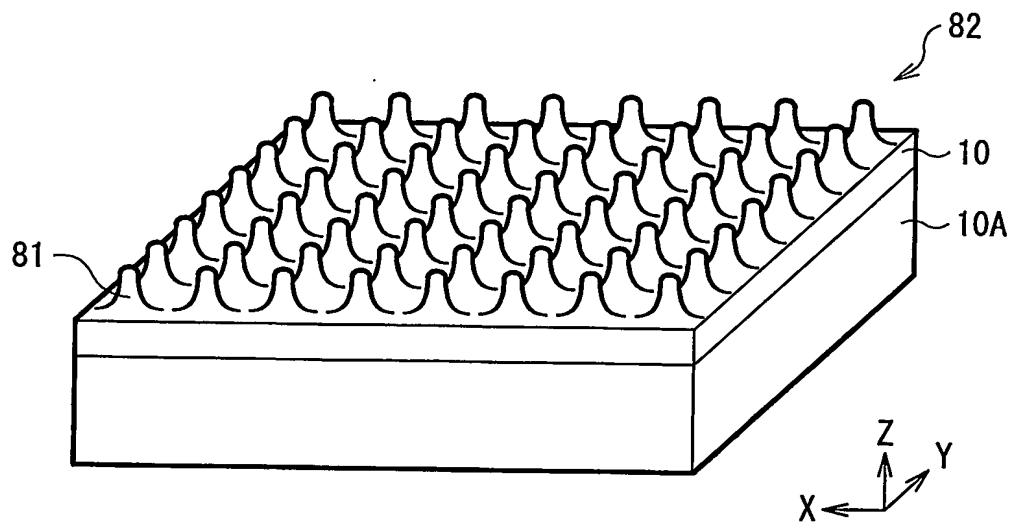
第25図



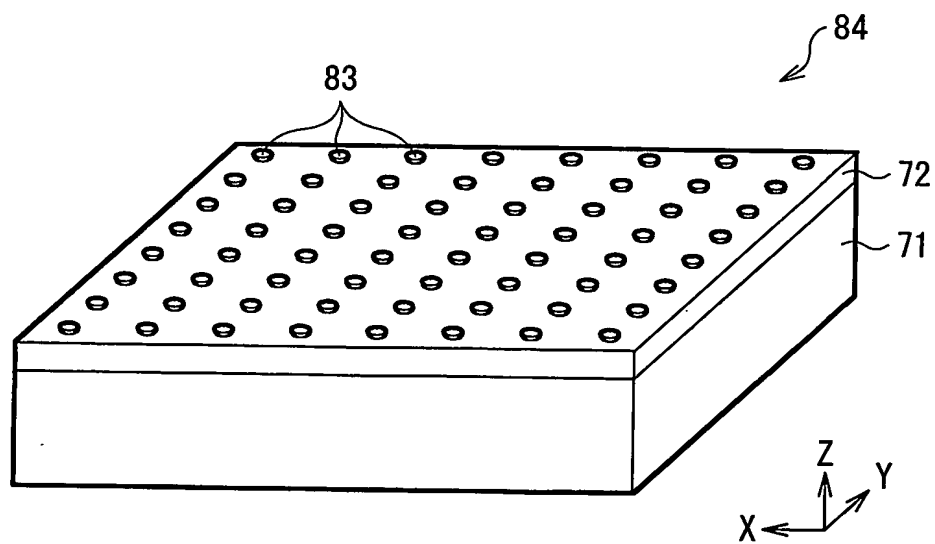


14/51

第26図



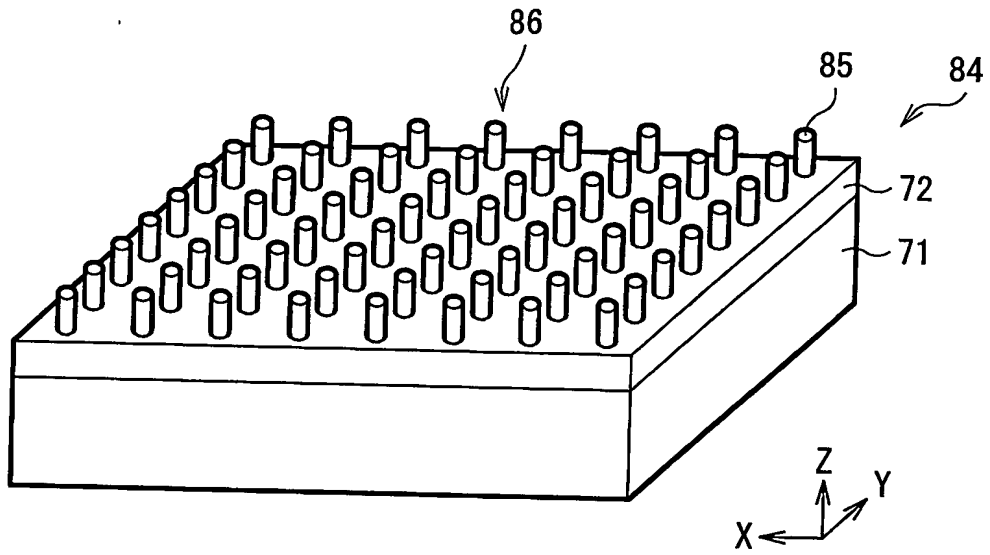
第27図



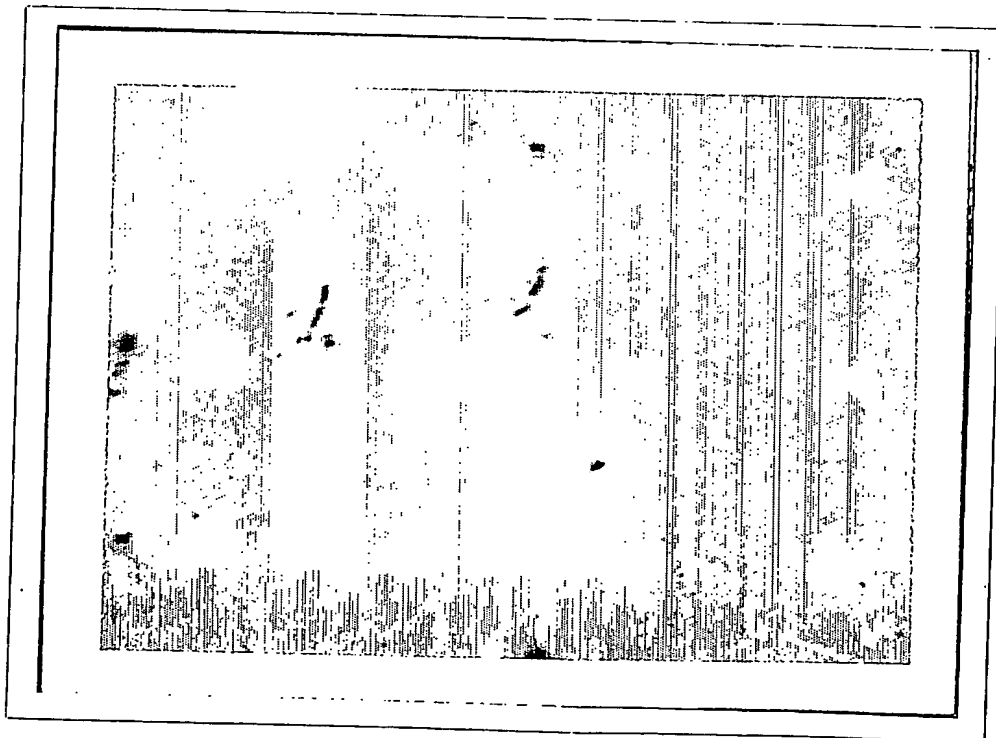


15/51

第28図



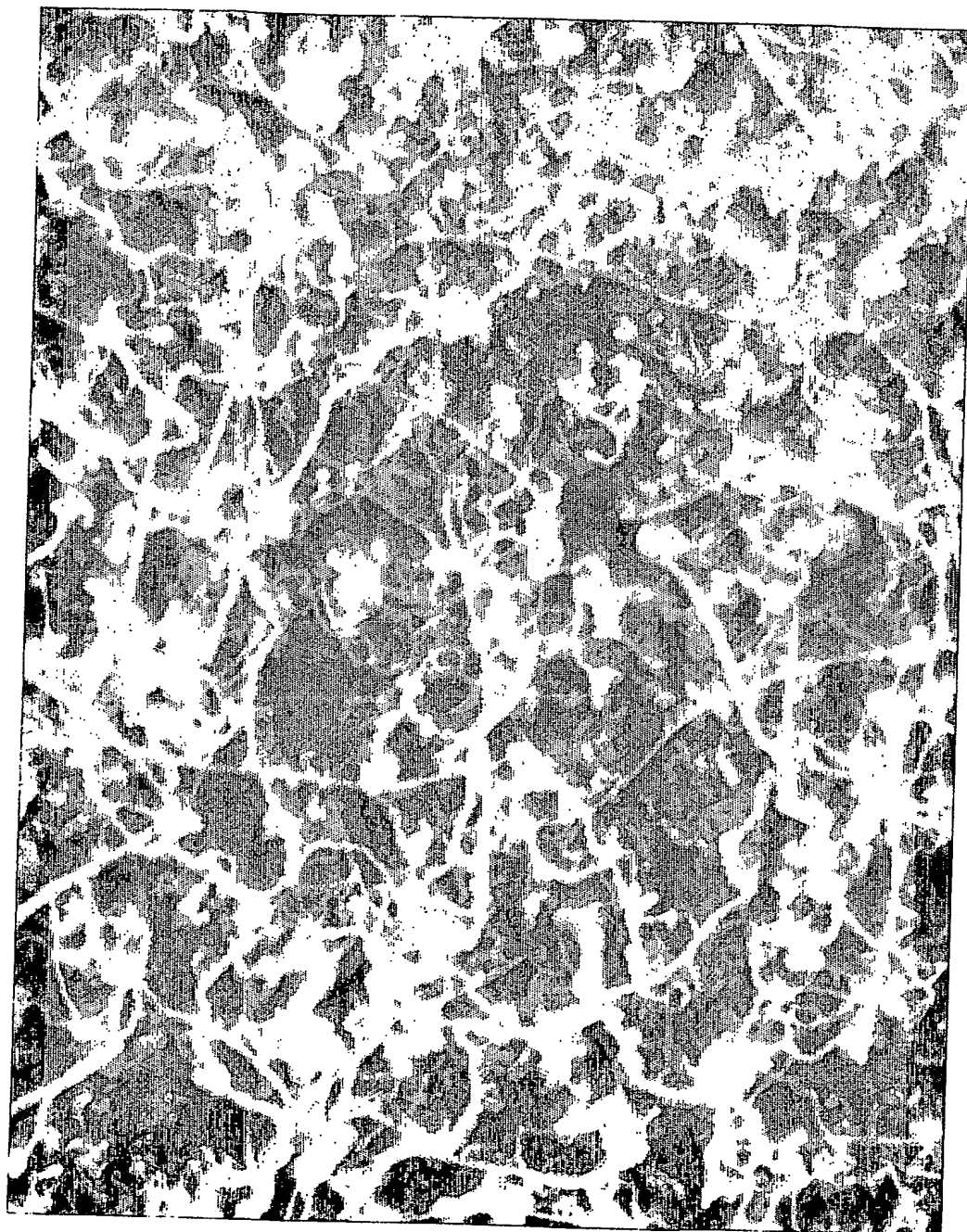
第29図





16/51

第30図



100 nm



17/51

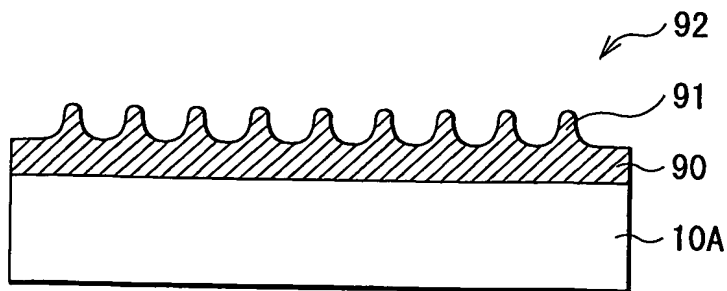
第31図



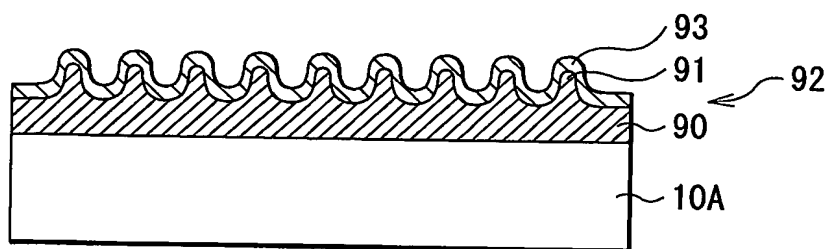


18/51

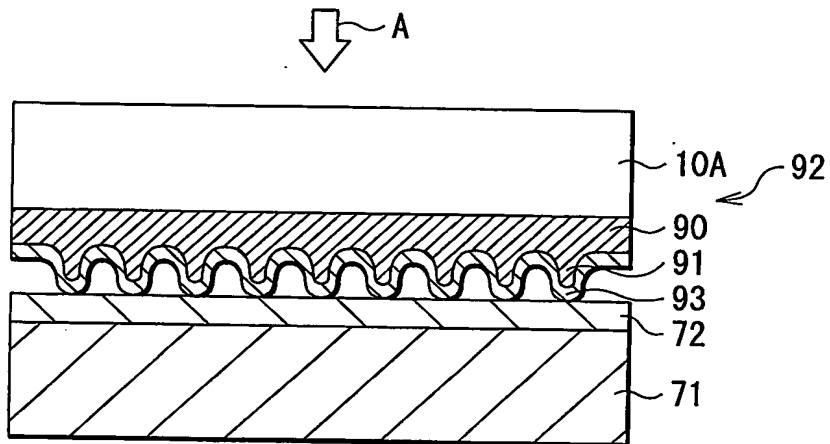
第32A図



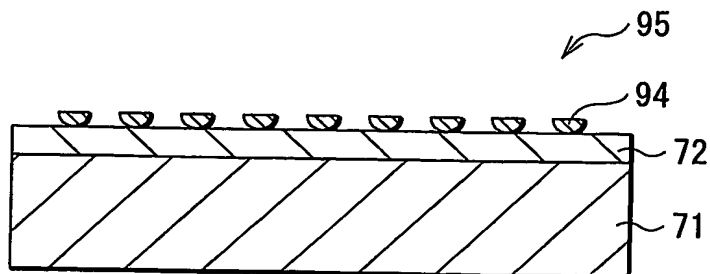
第32B図



第33A図



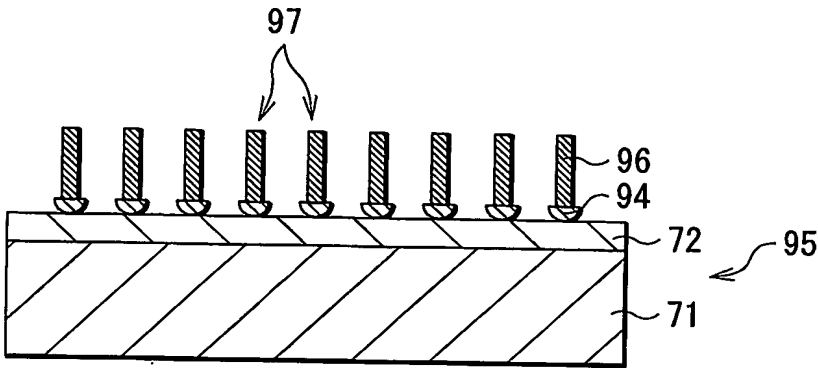
第33B図





19/51

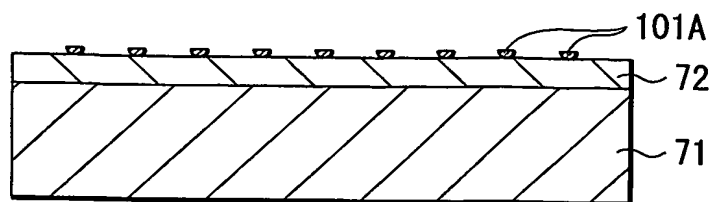
第34図



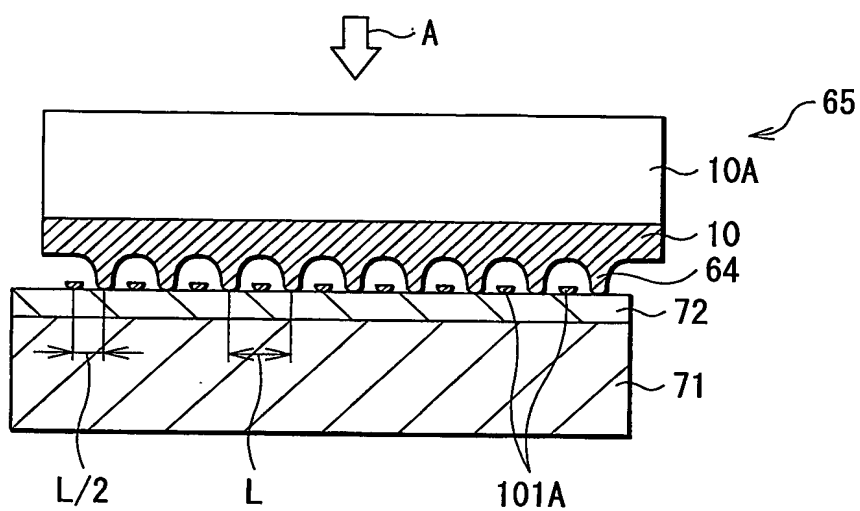


20/51

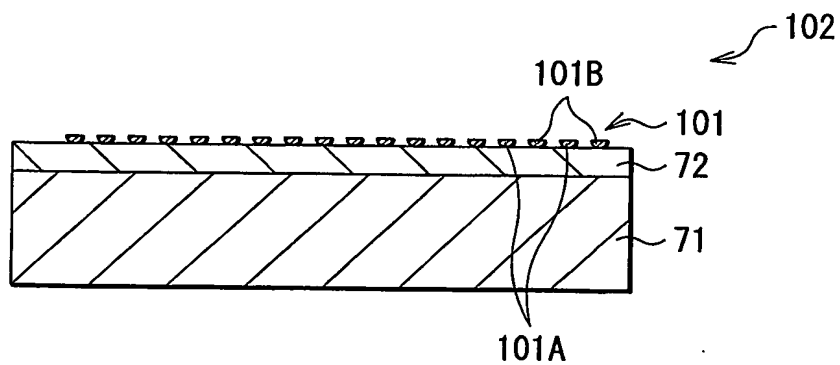
第35A図



第35B図

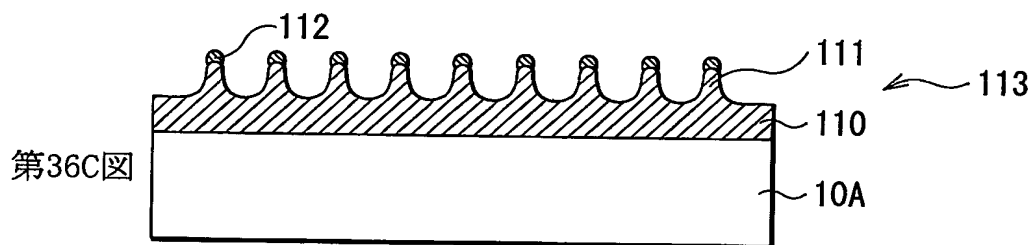
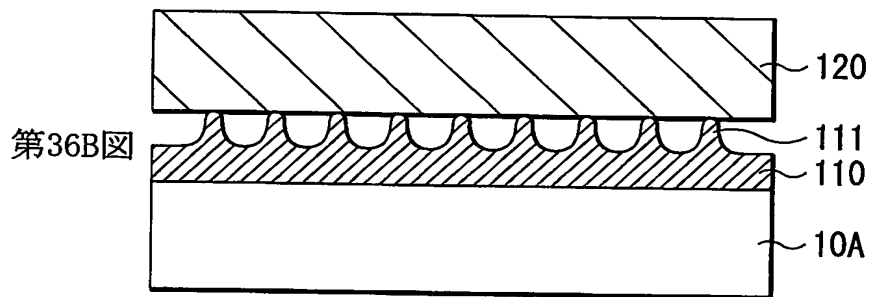
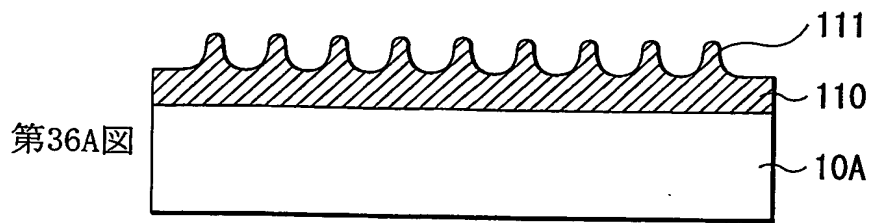


第35C図





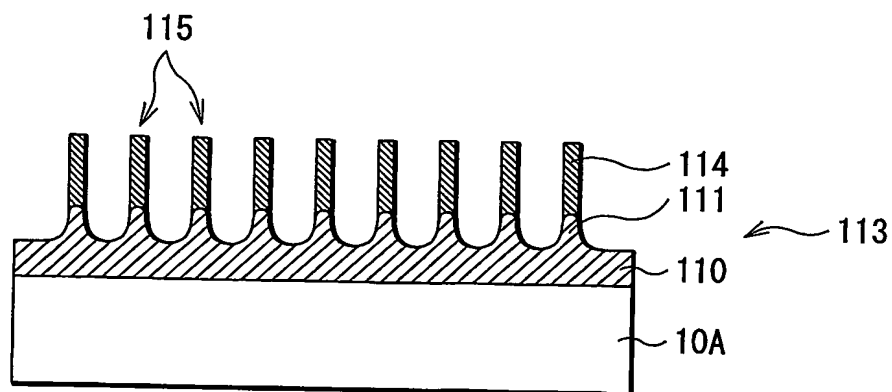
21/51



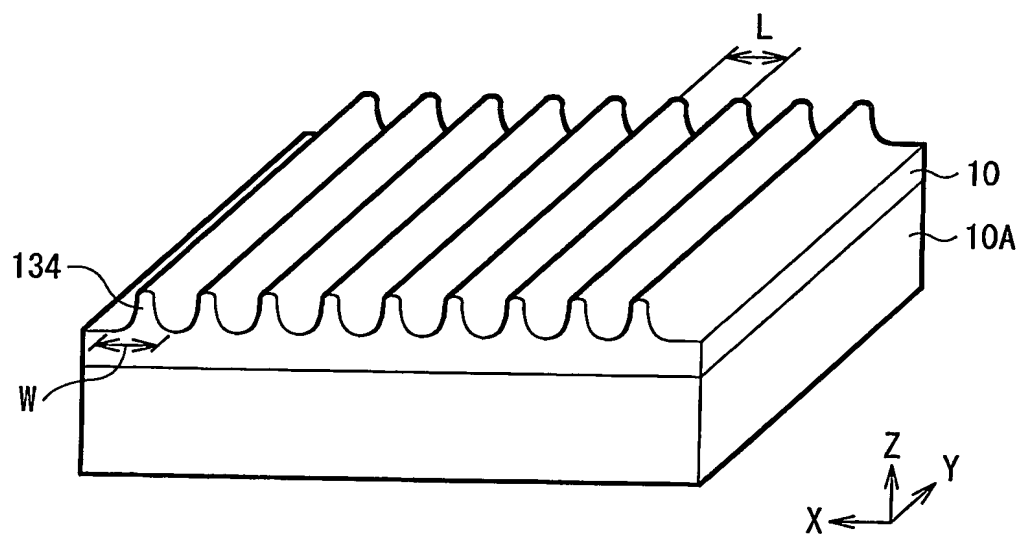


22/51

第37図

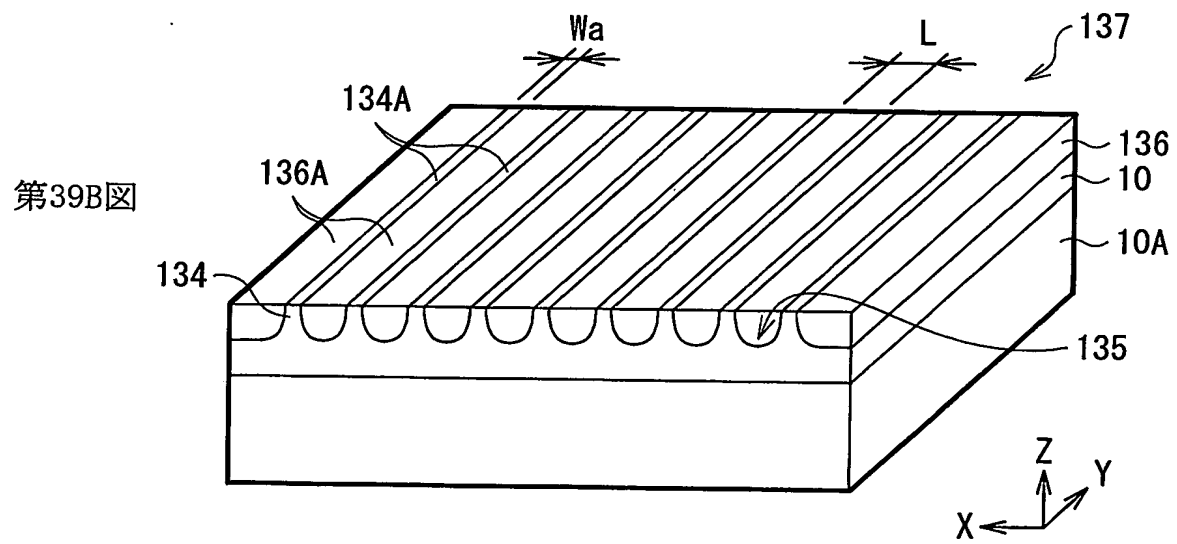
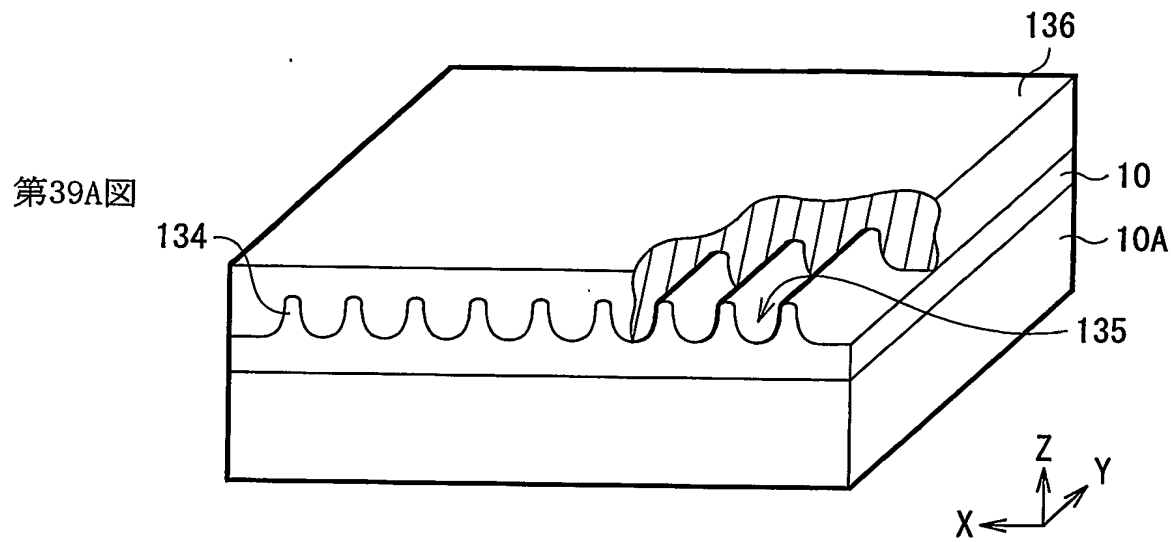


第38図





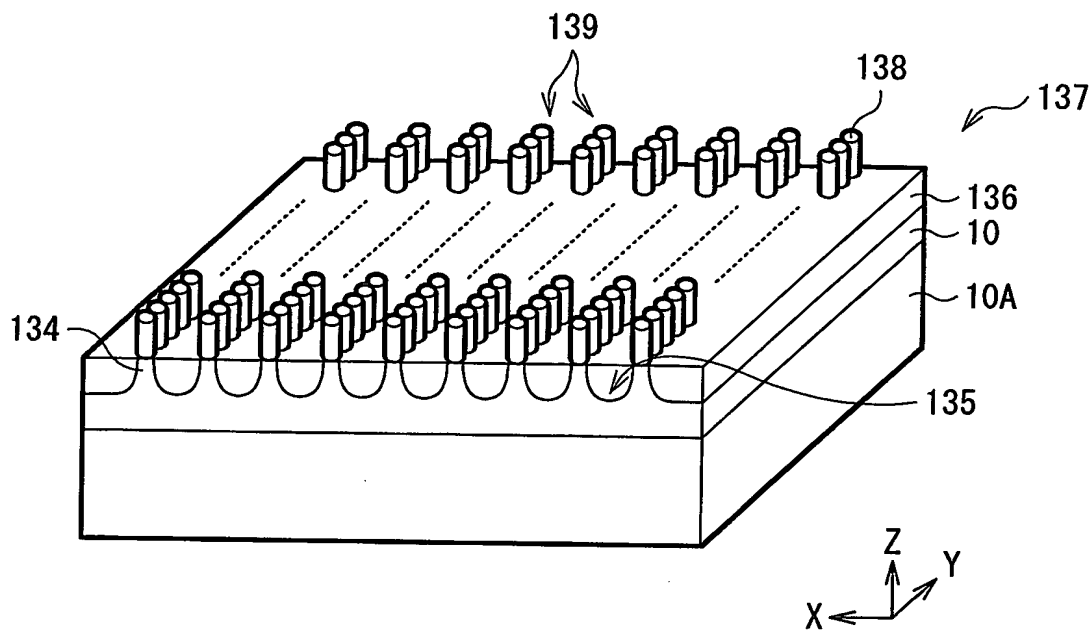
23/51



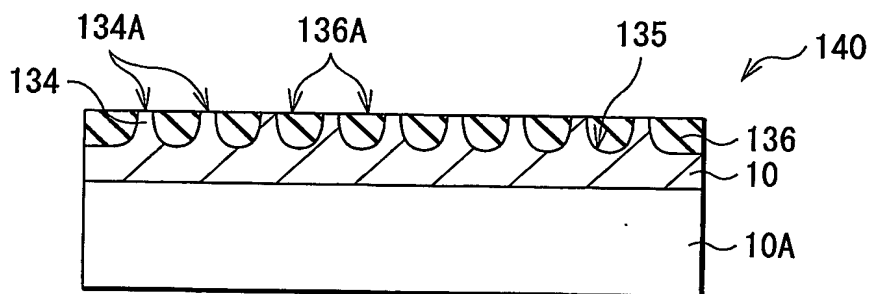


24/51

第40図

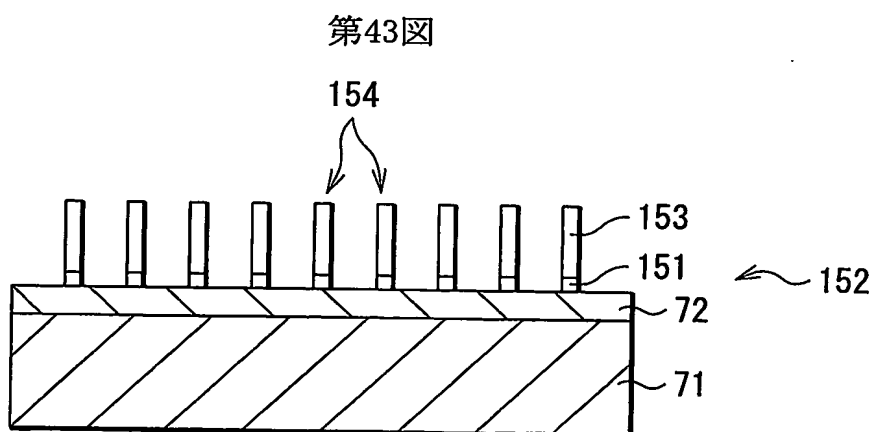
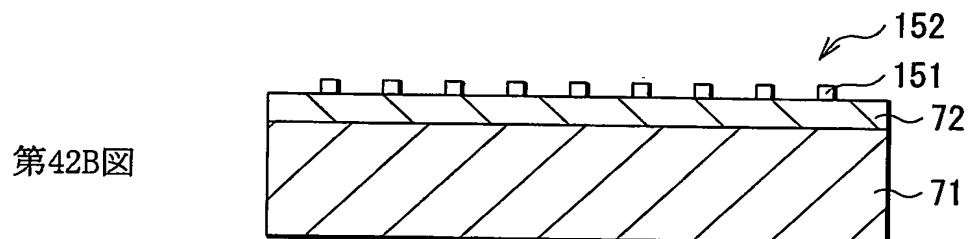
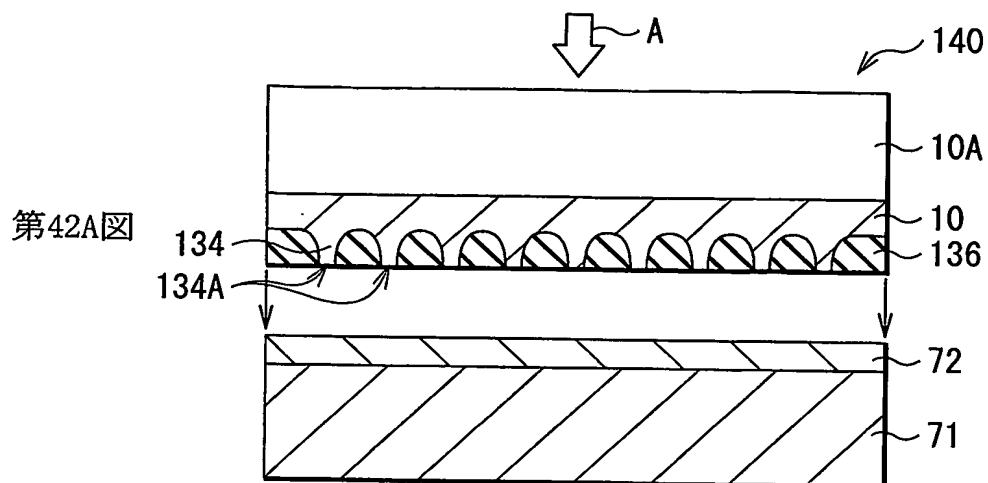


第41図



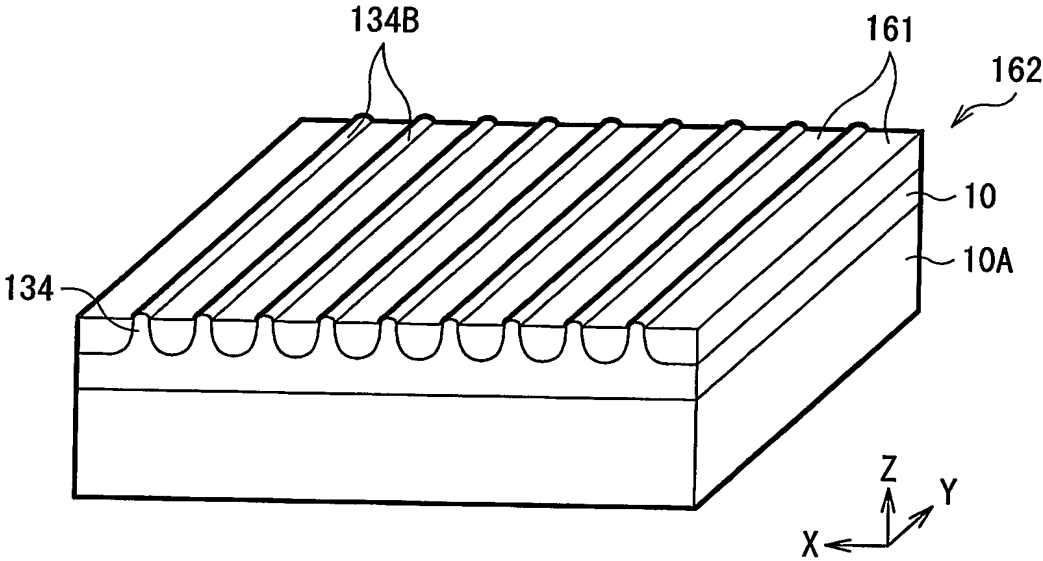


25/51

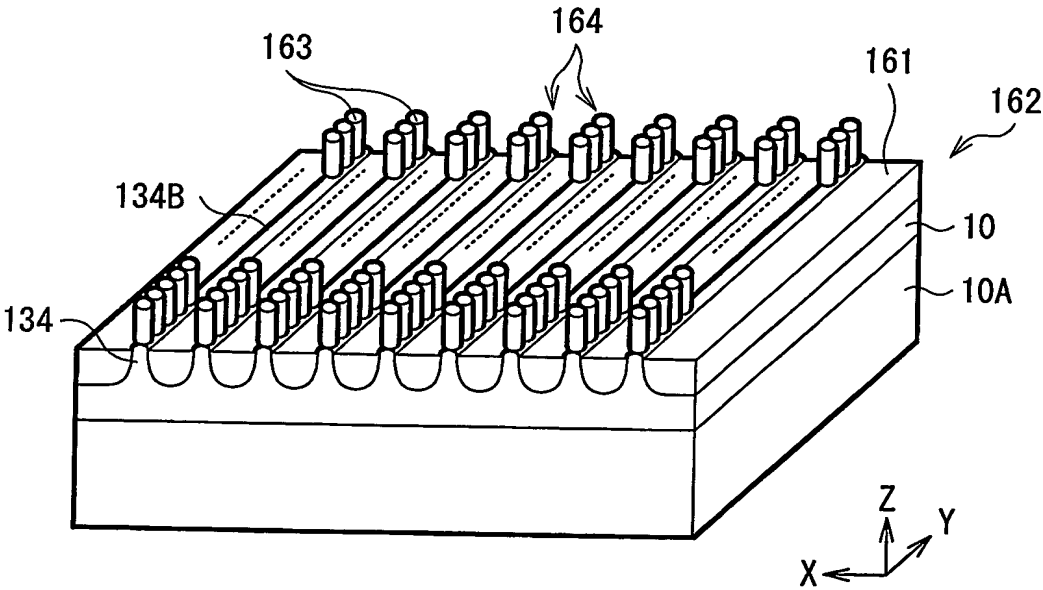




第44図



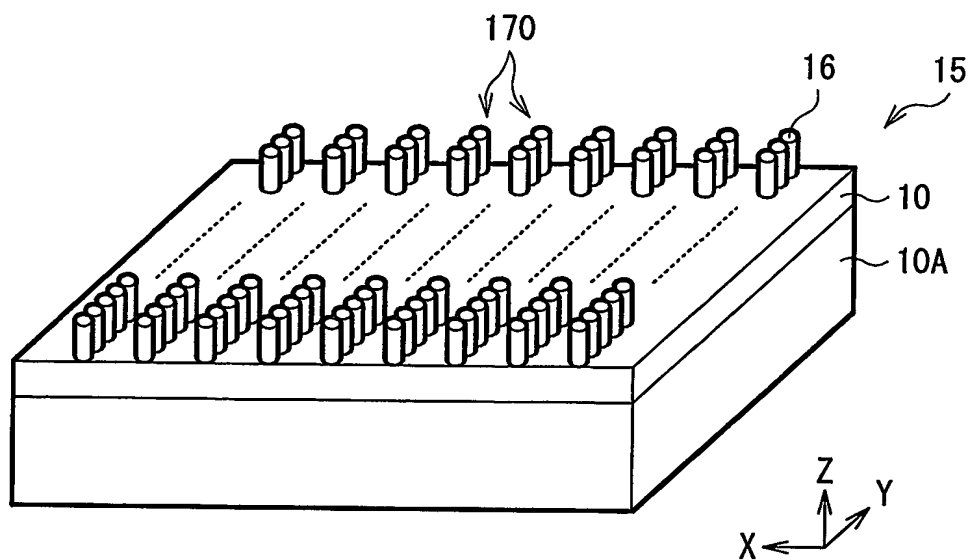
第45図





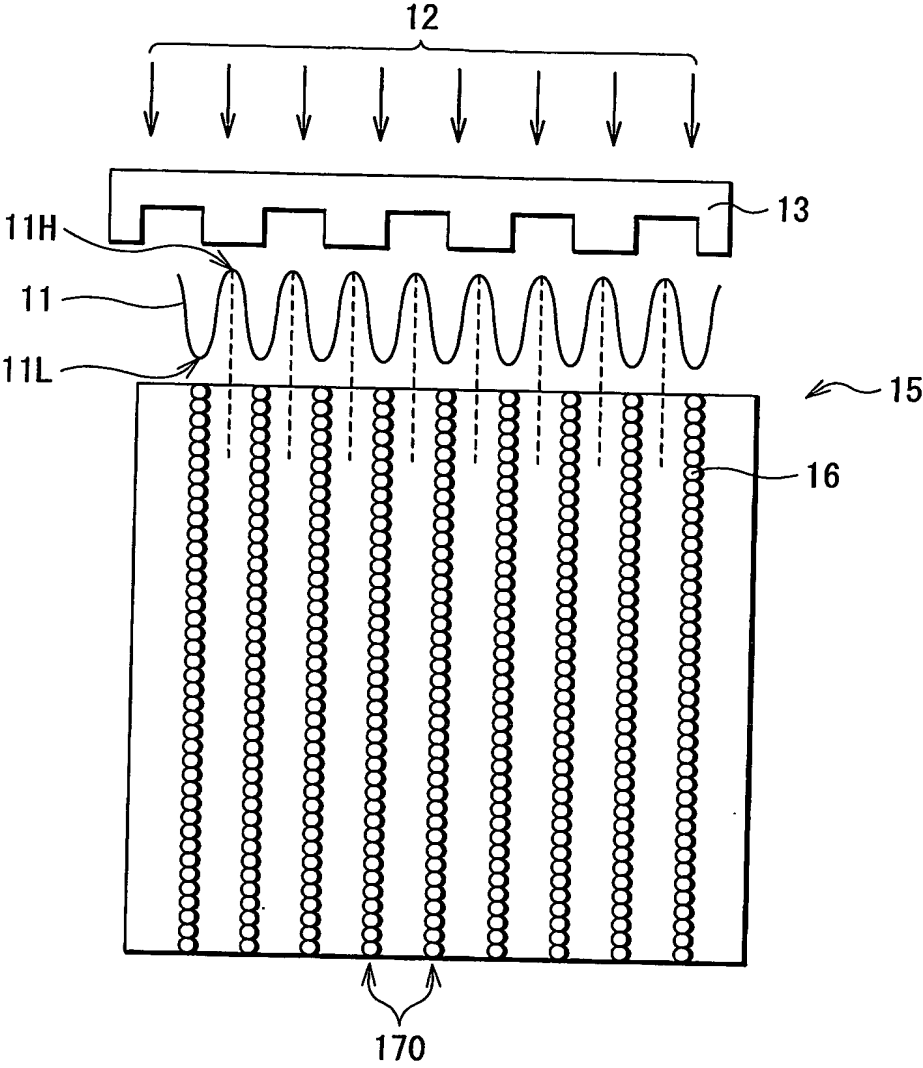
27/51

第46図



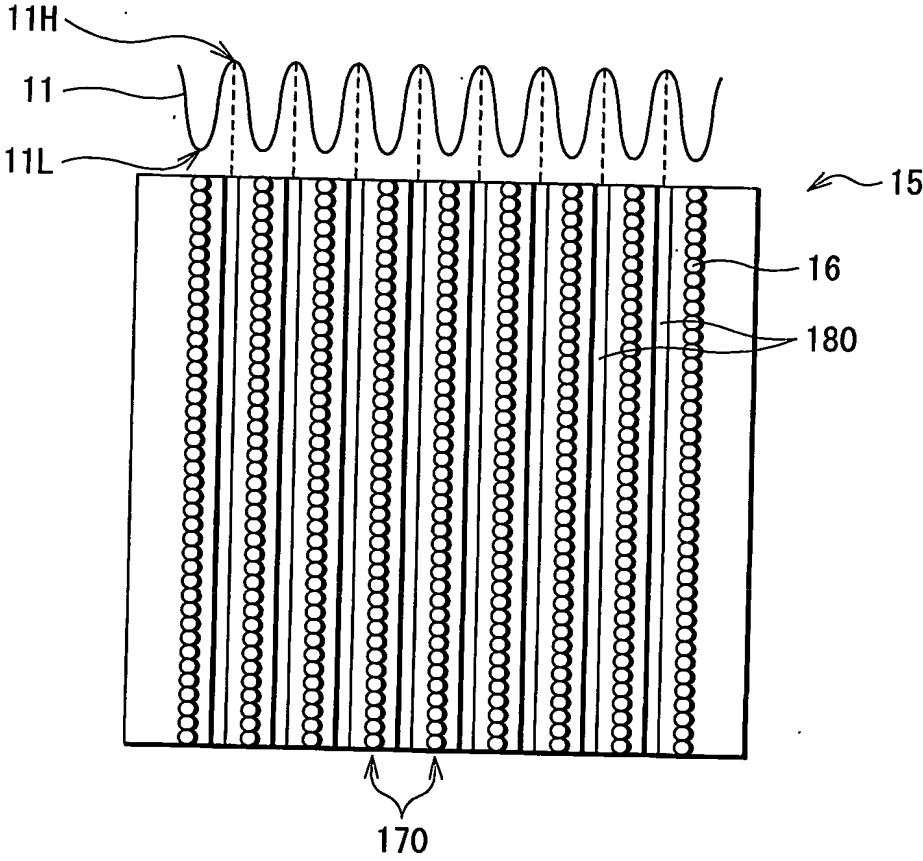


第47図





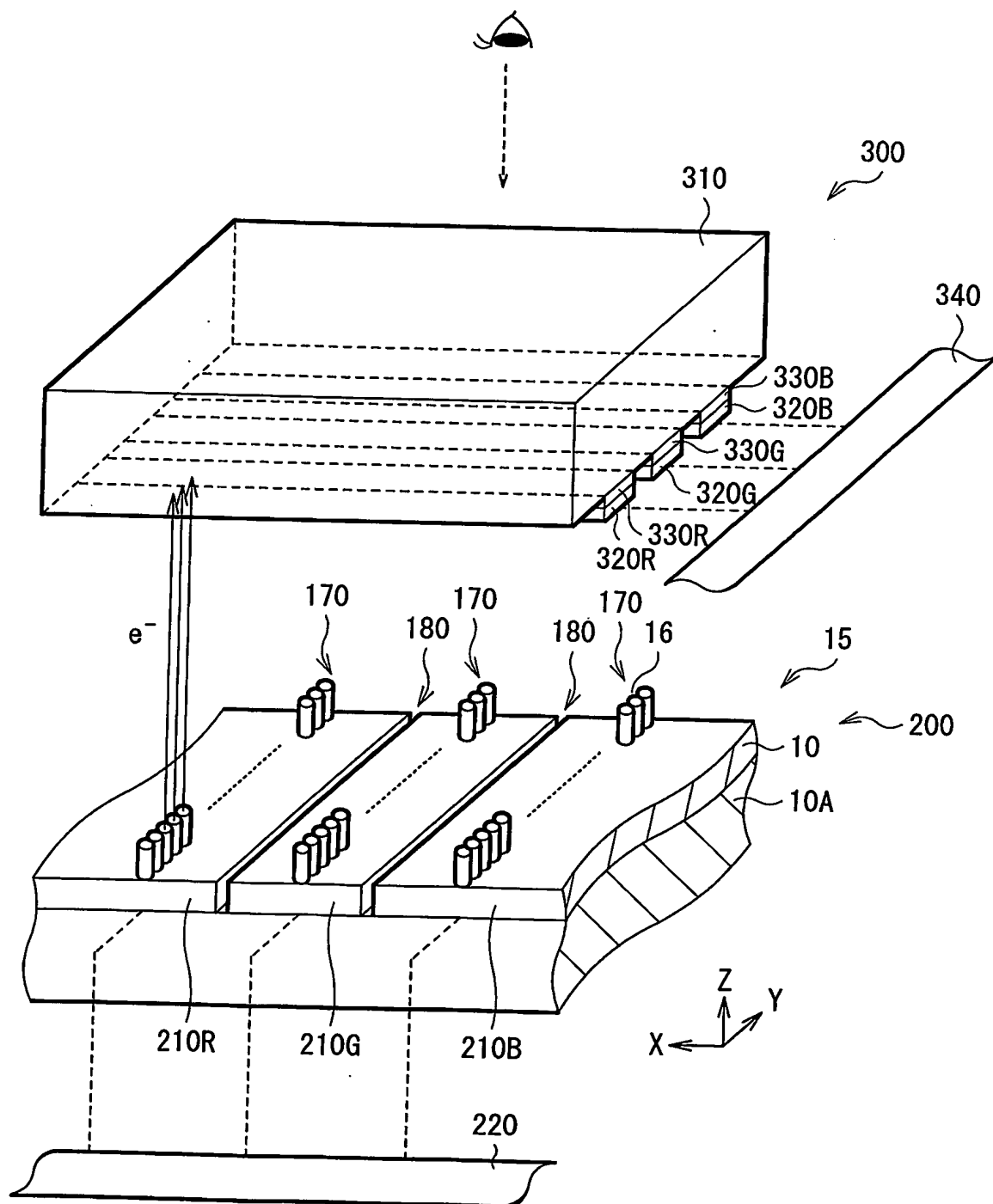
第48図





30/51

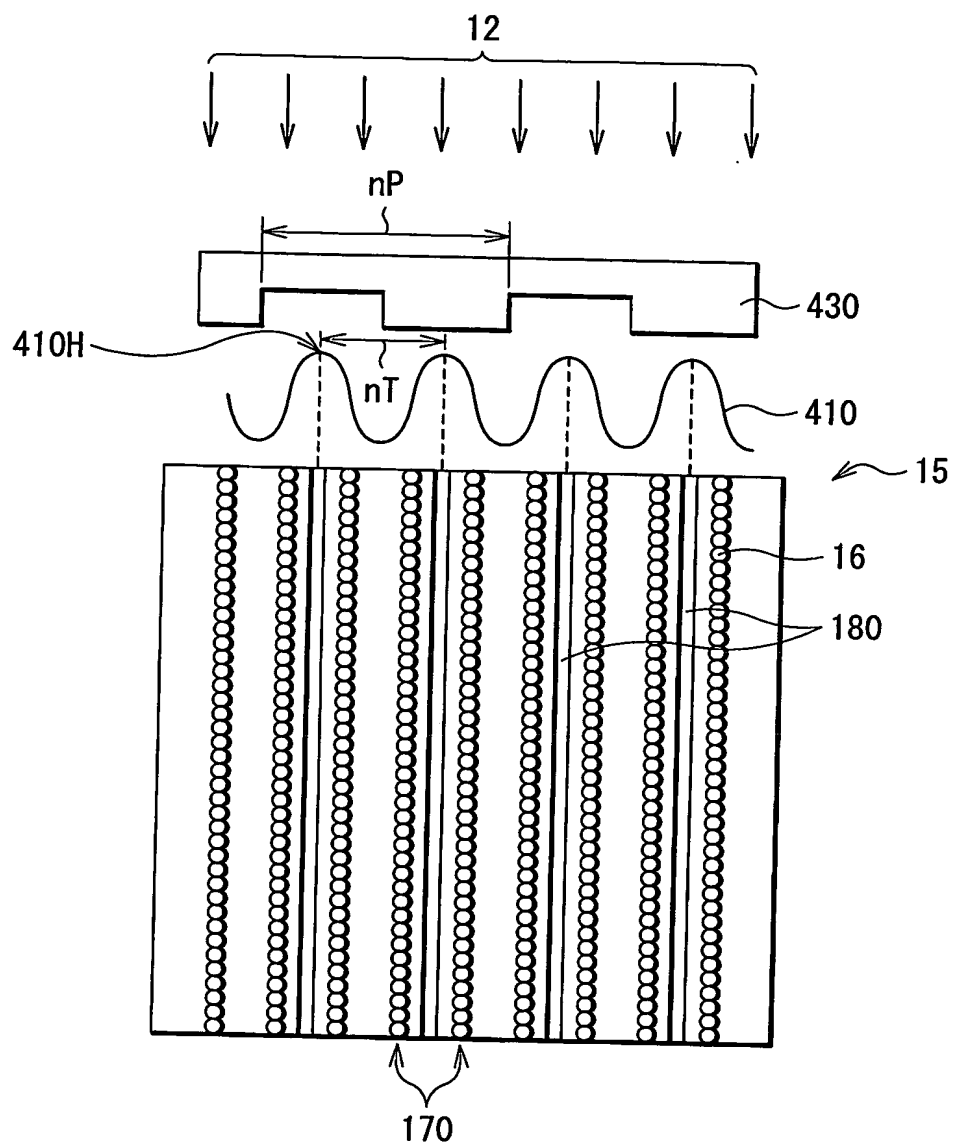
第49図





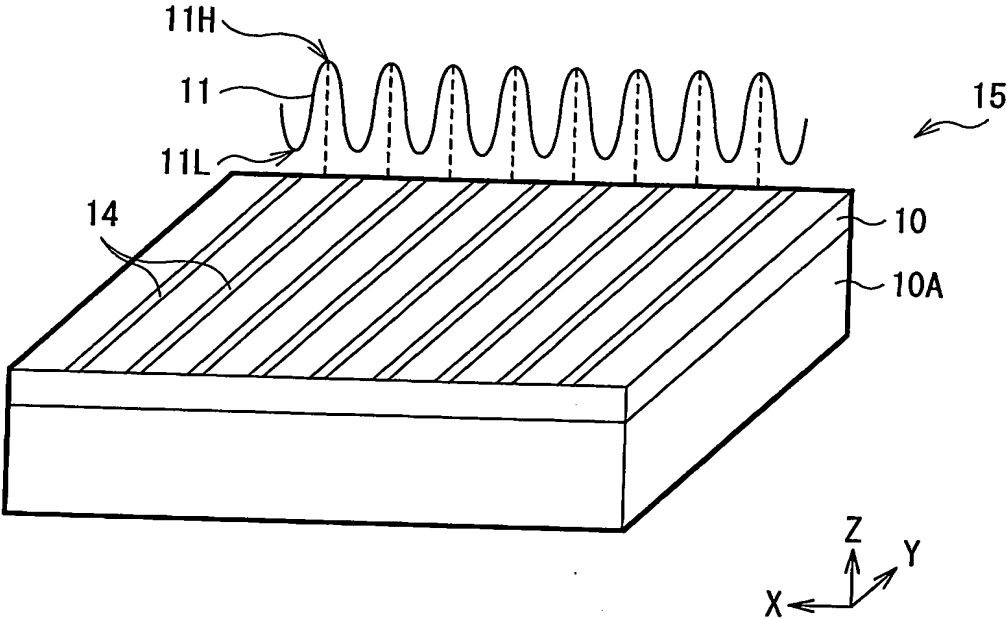
31/51

第50図

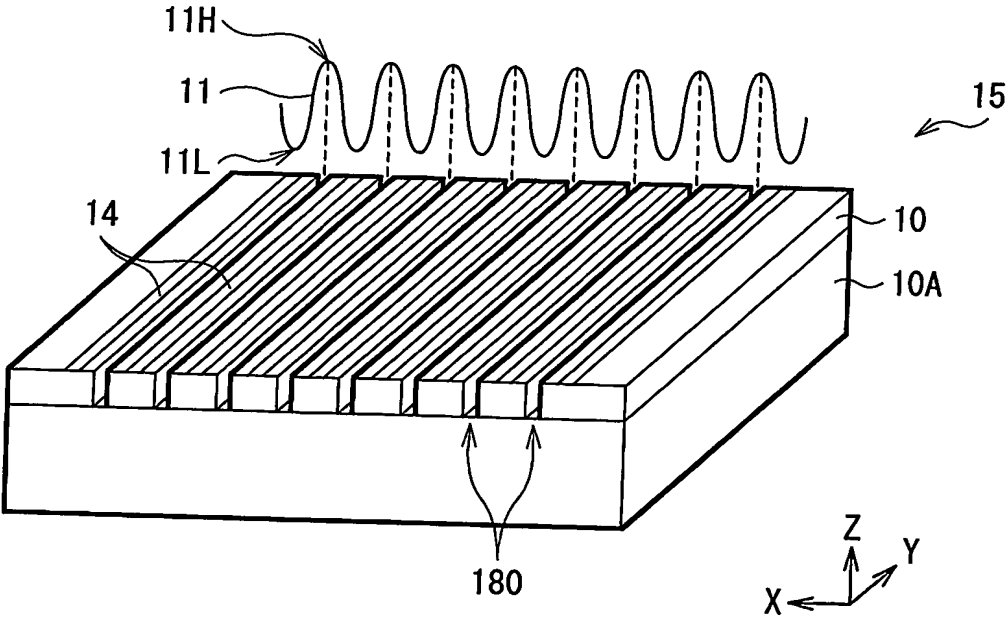




第51図



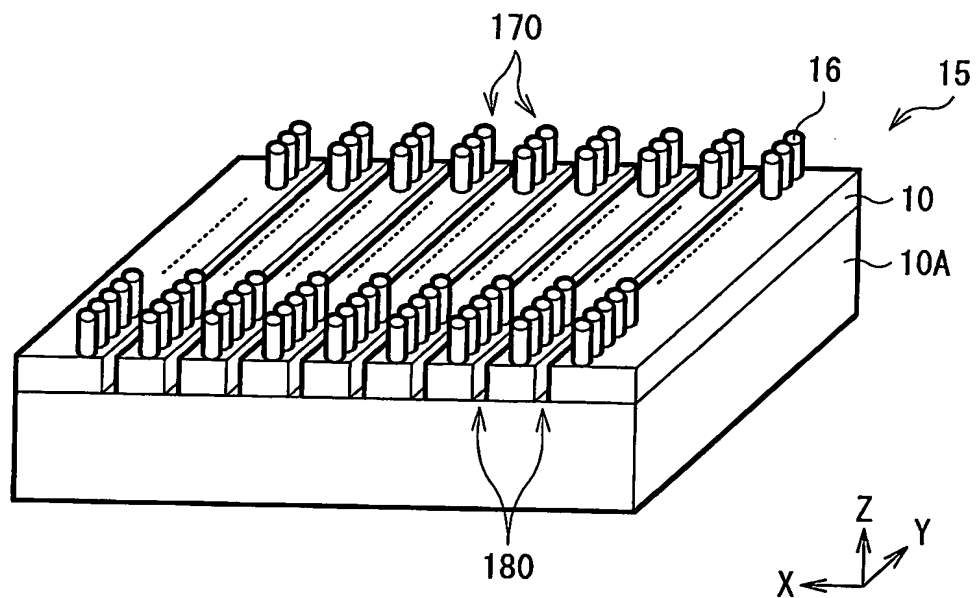
第52図



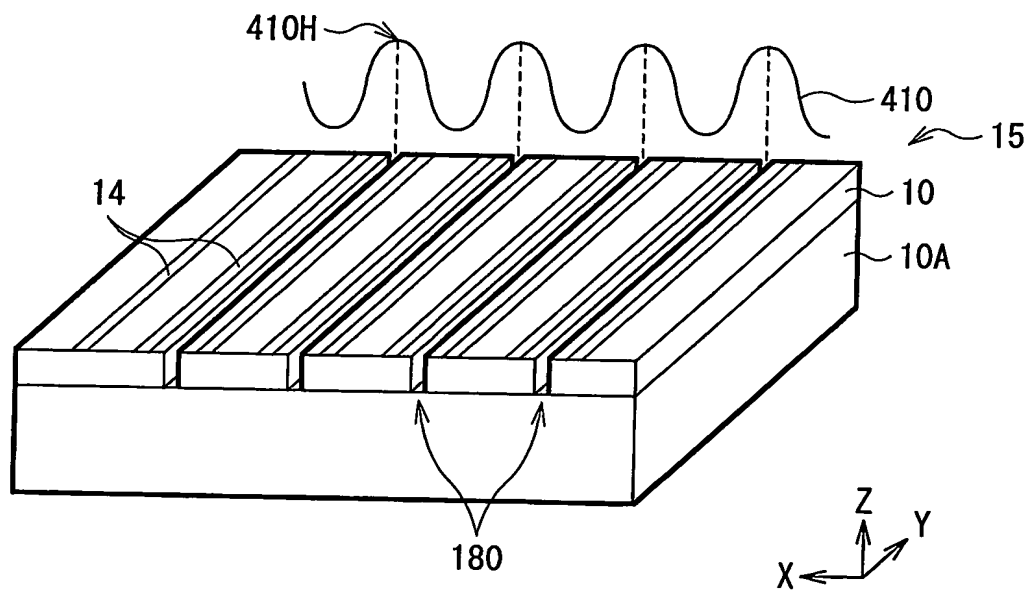


33/51

第53図



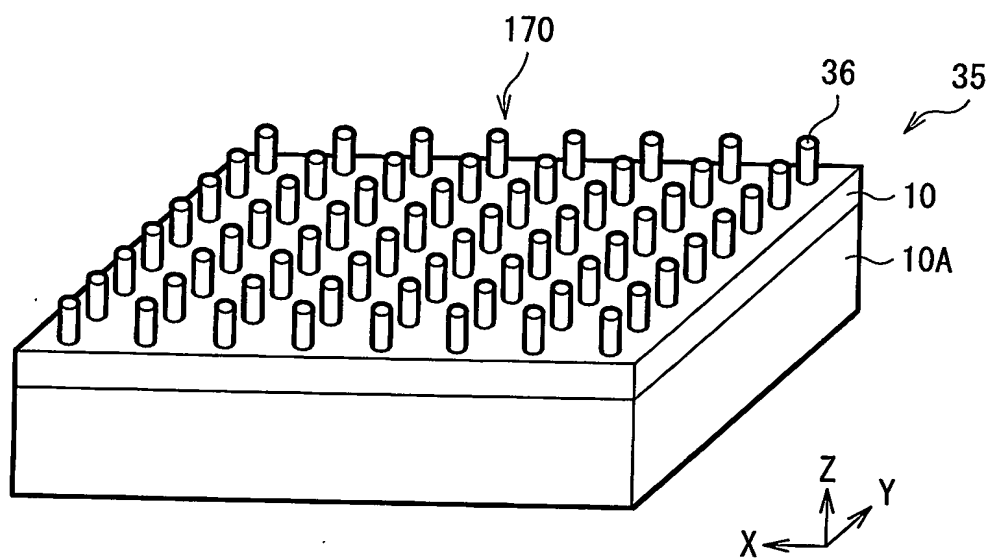
第54図



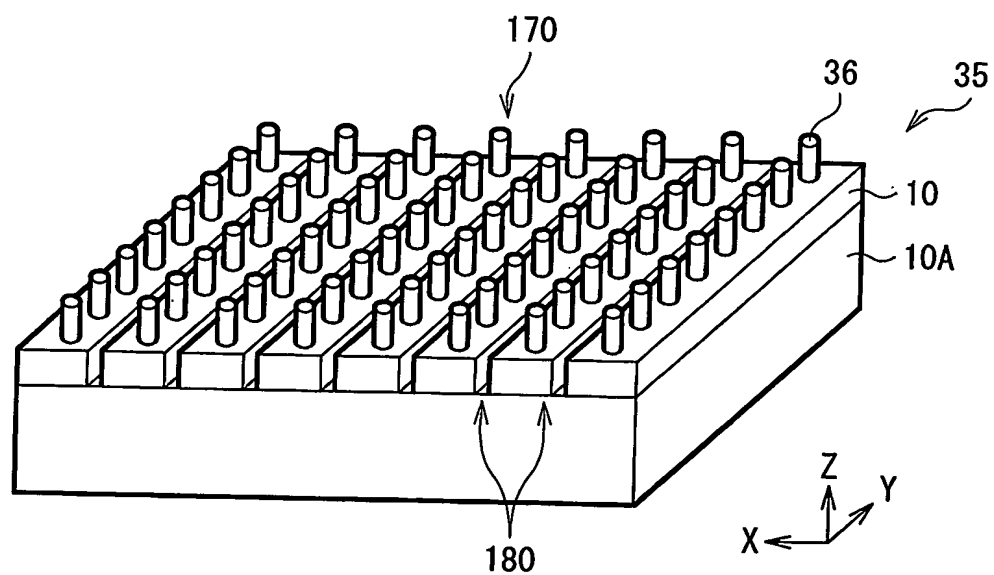


34/51

第55図



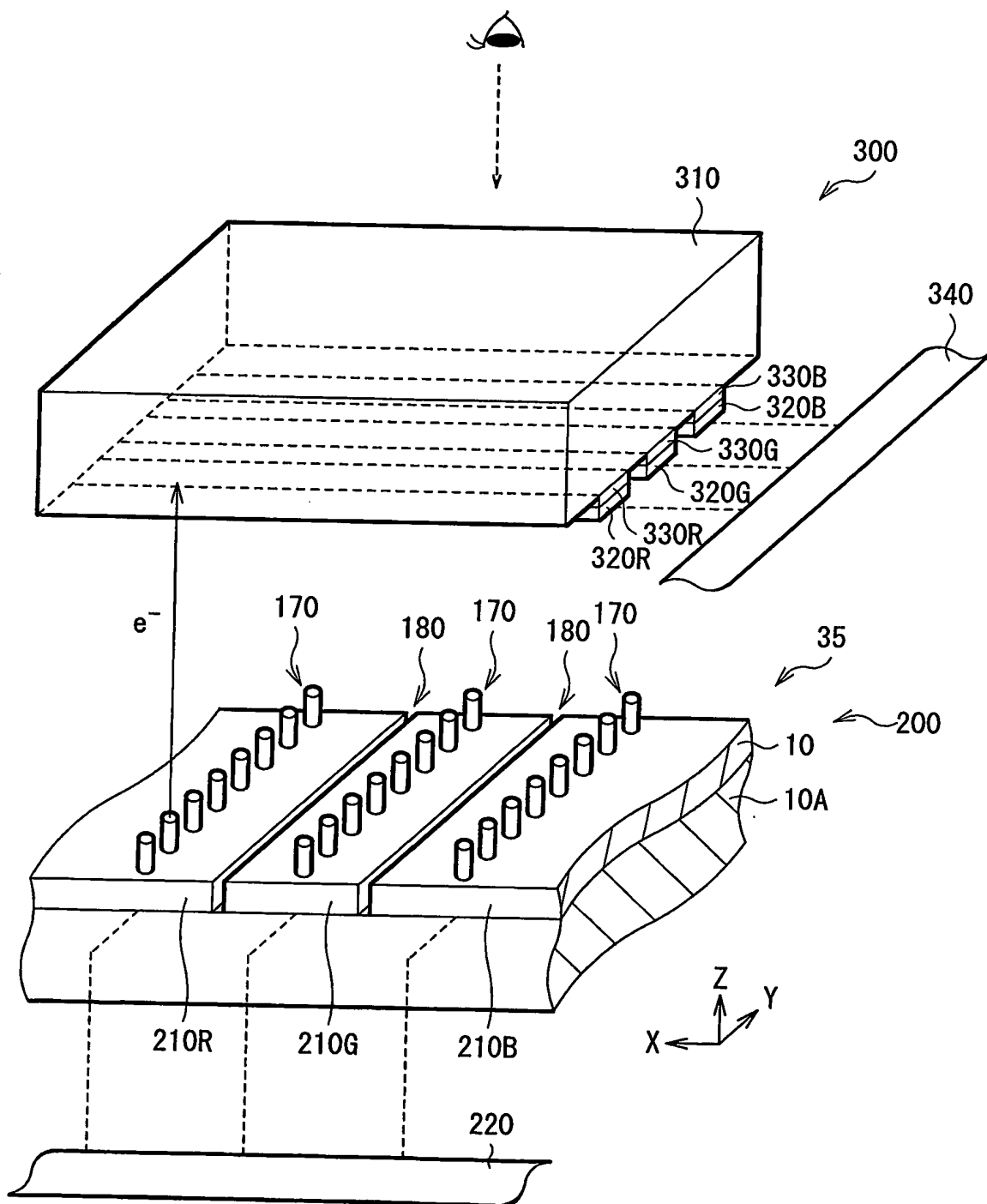
第56図





35/51

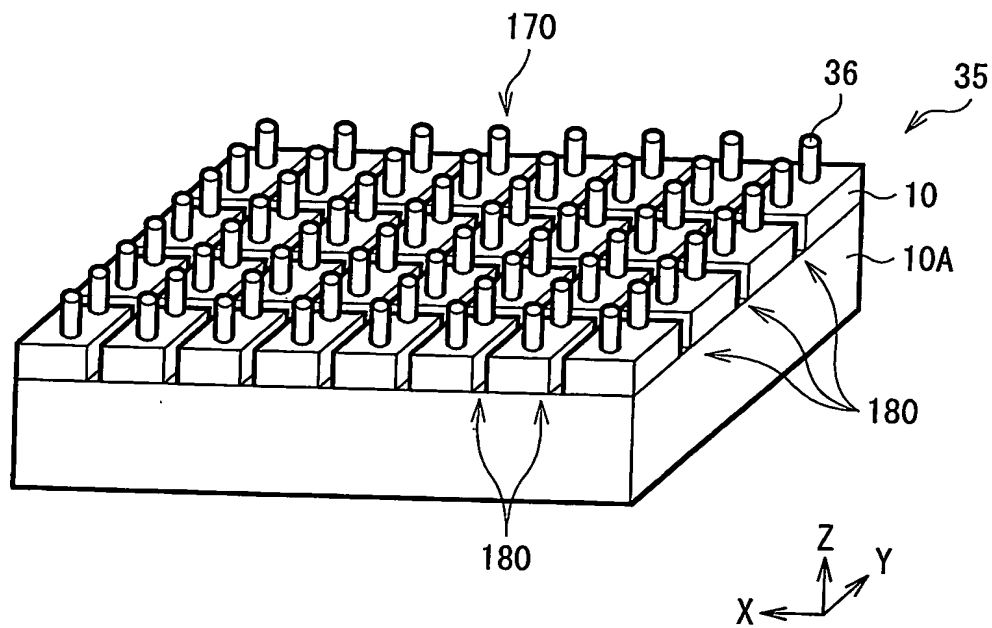
第57図





36/51

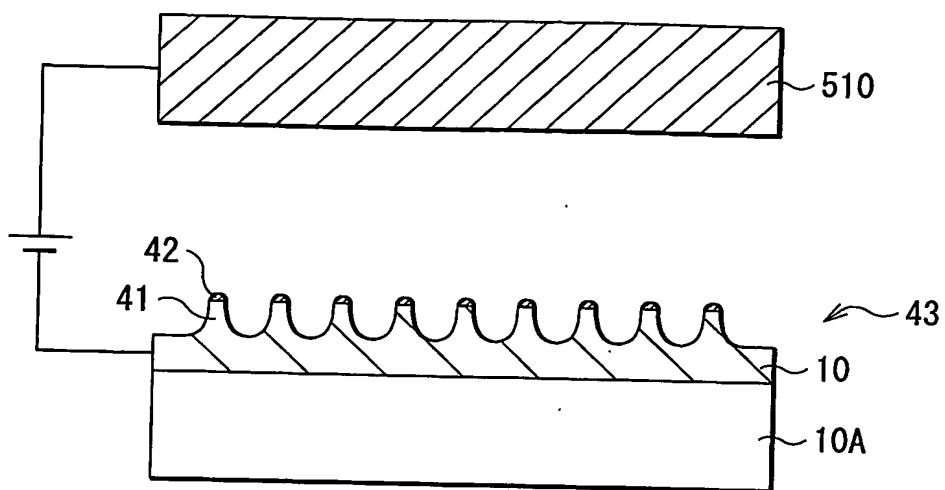
第58図



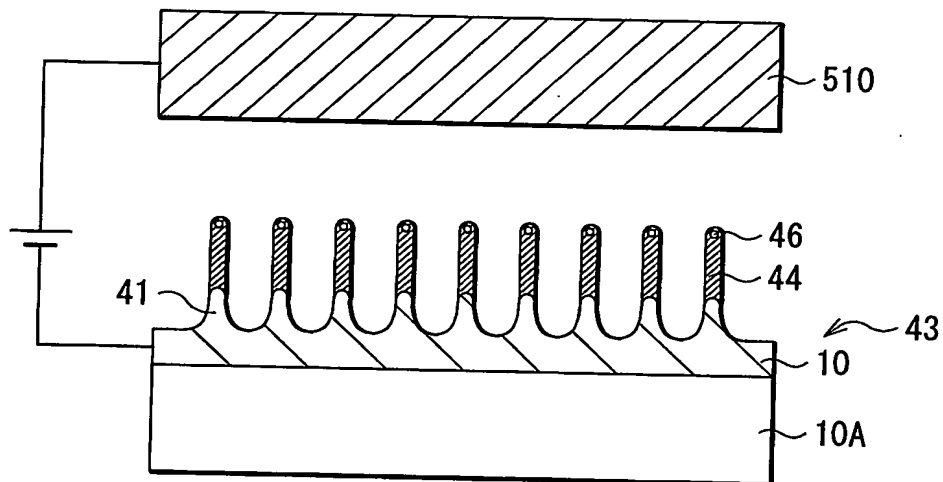


37/51

第59A図

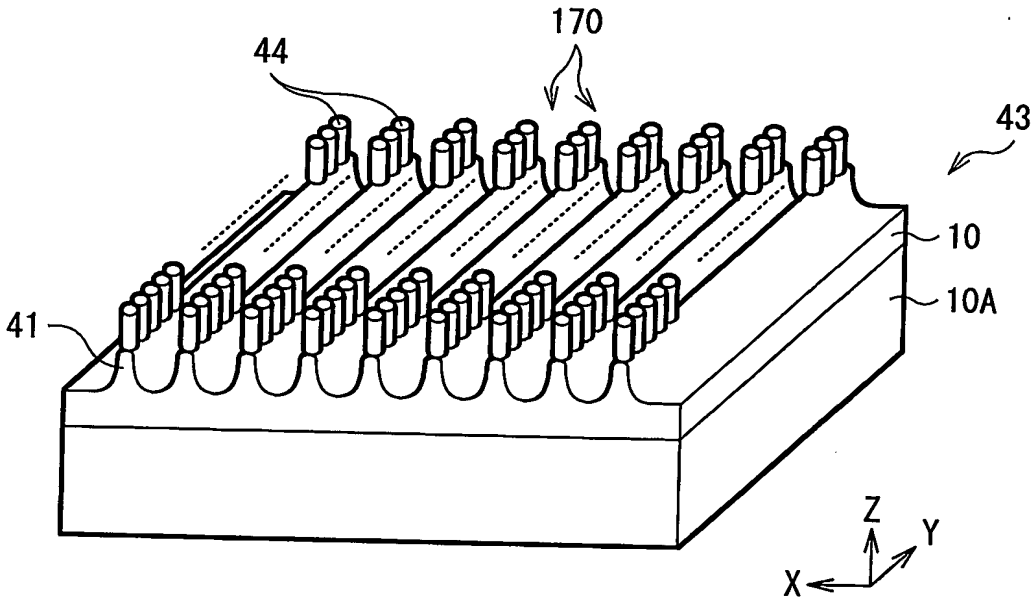


第59B図

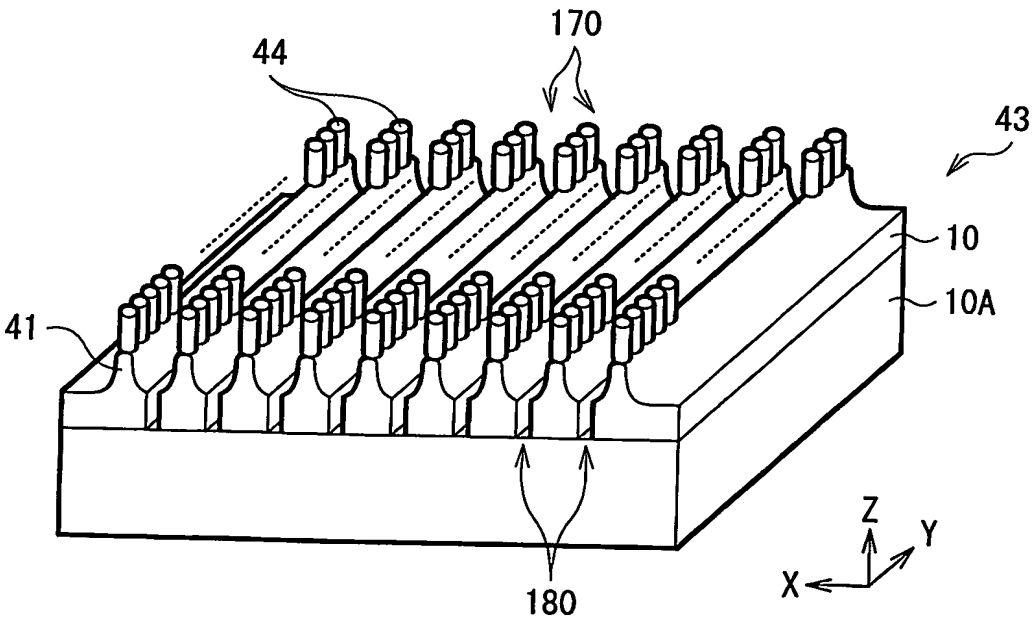




第60図



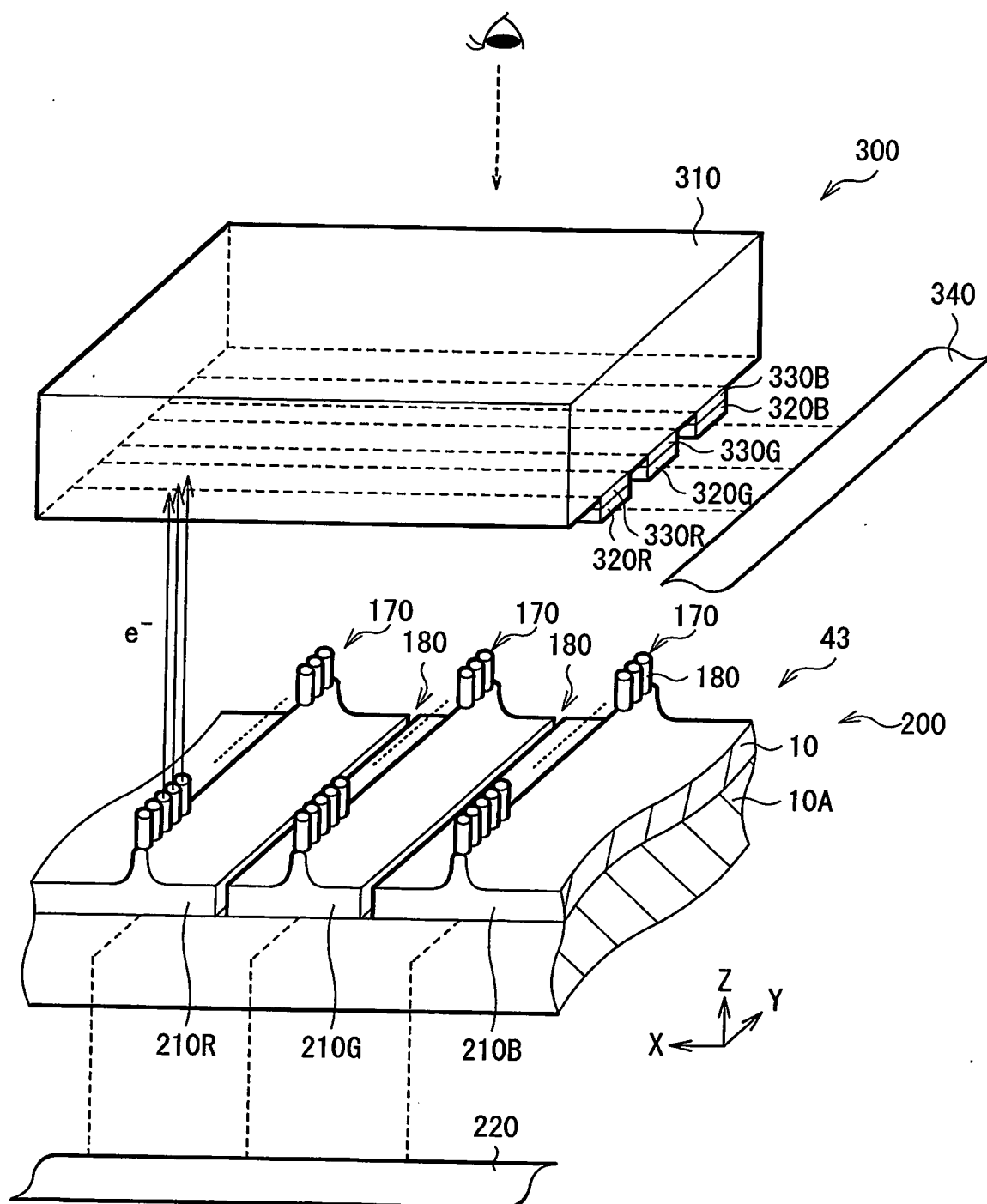
第61図





39/51

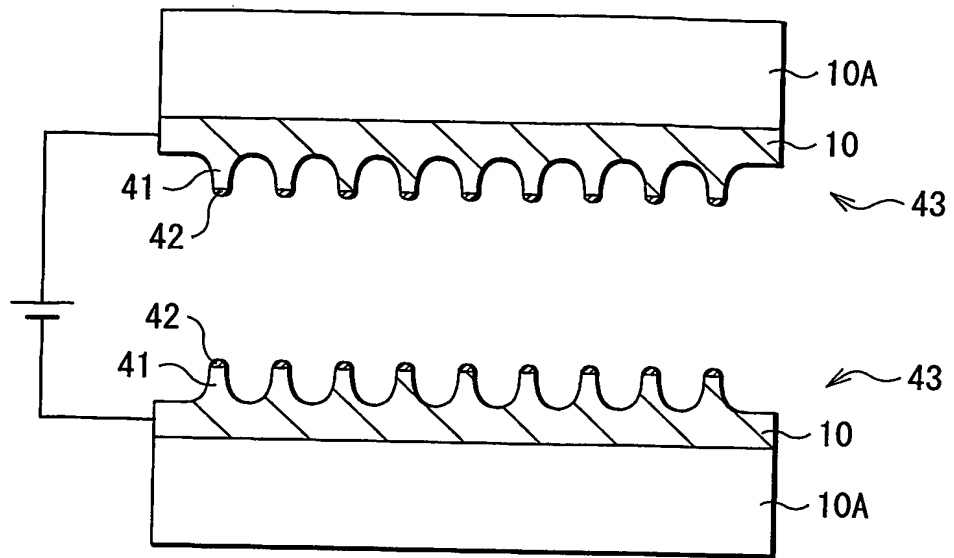
第62図



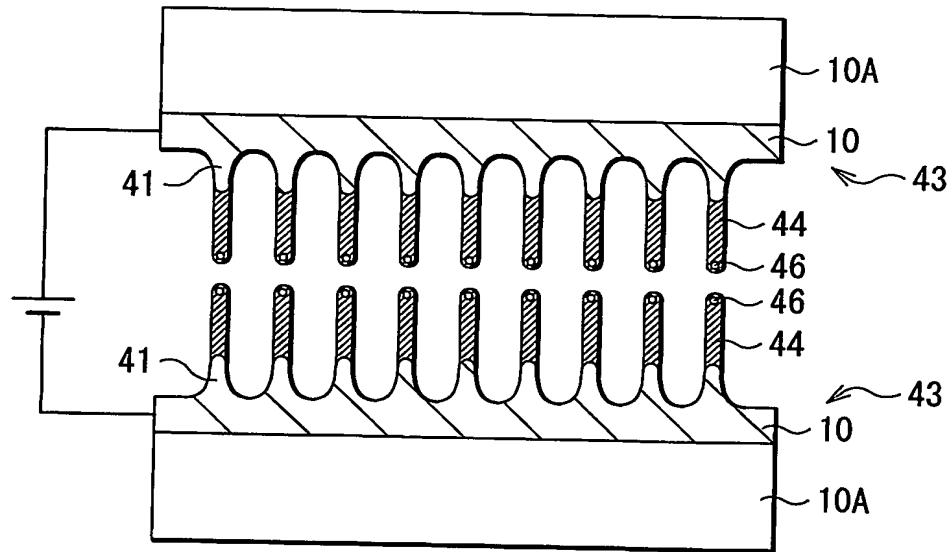


40/51

第63A図



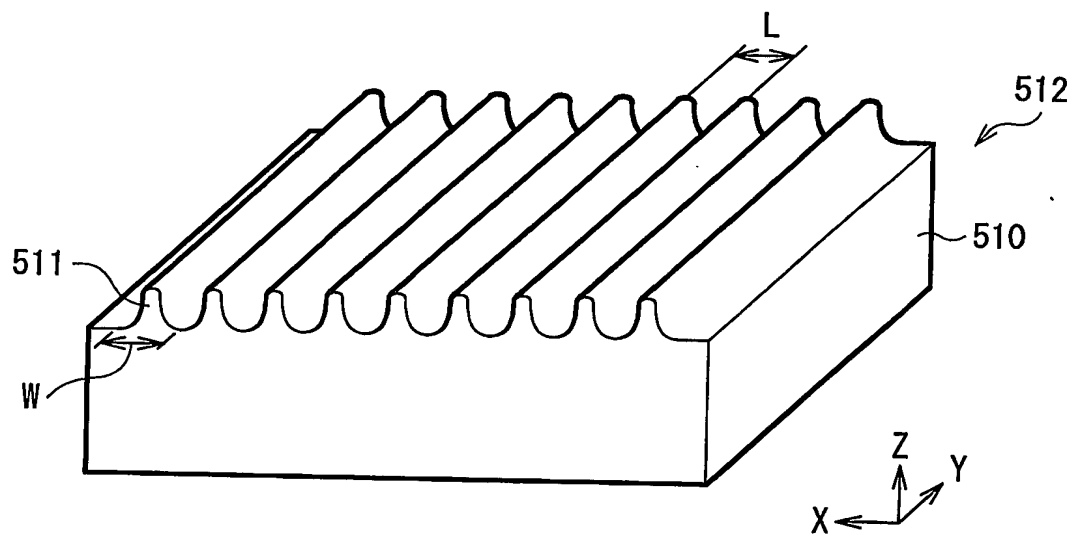
第63B図





41/51

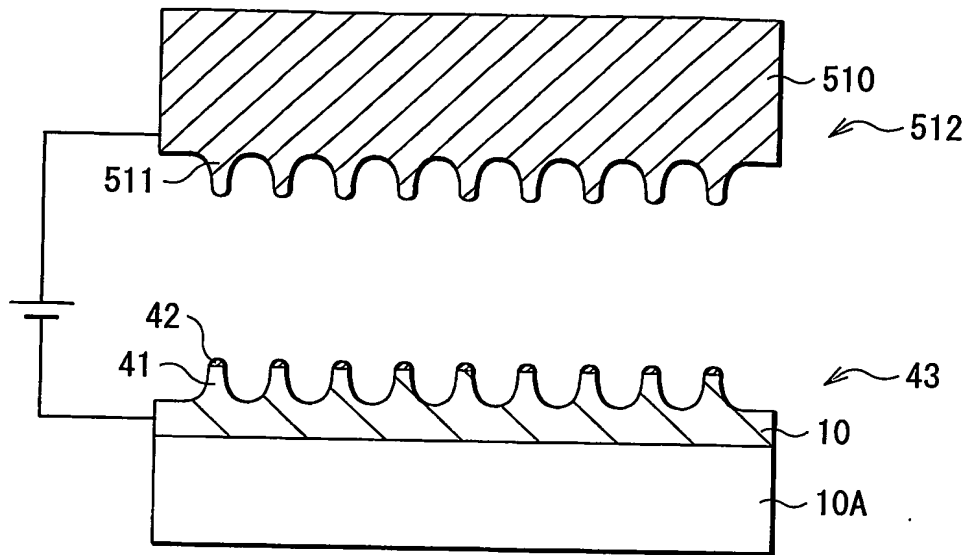
第64図



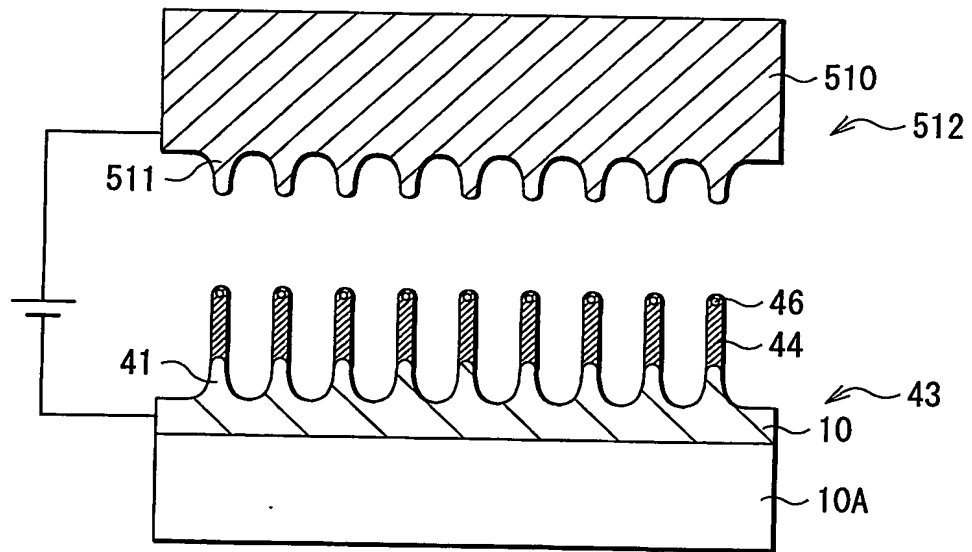


42/51

第65A図



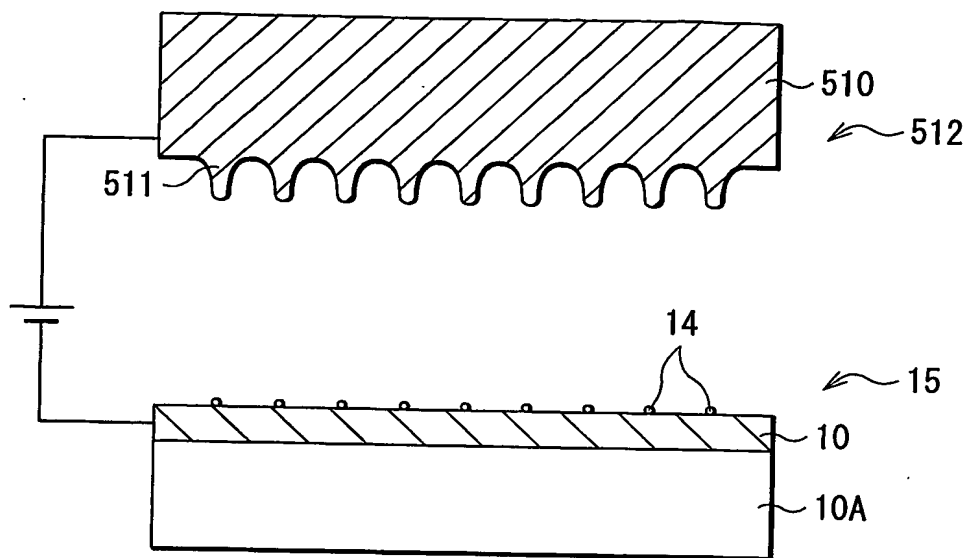
第65B図



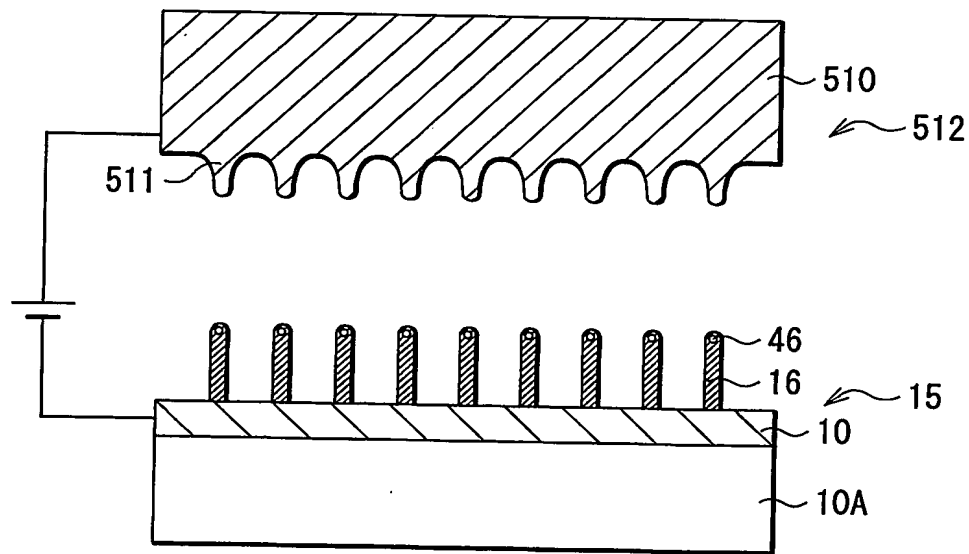


43/51

第66A図



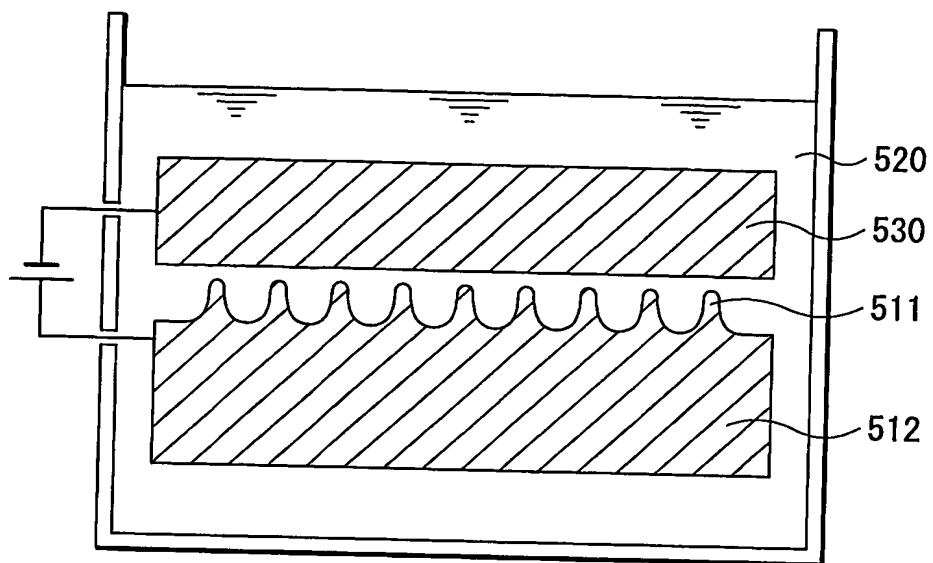
第66B図



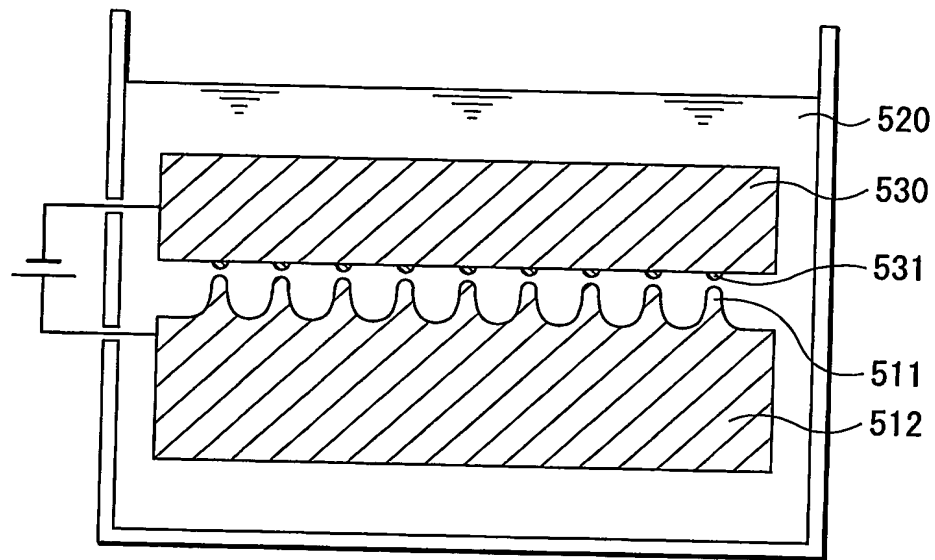


44/51

第67A図



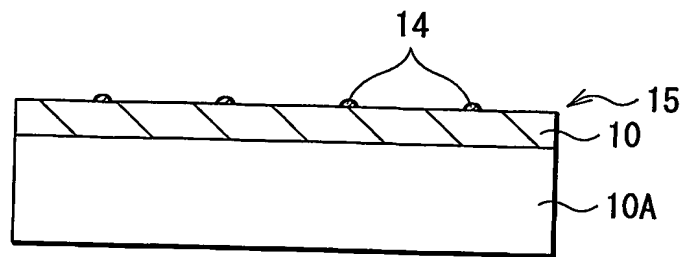
第67B図



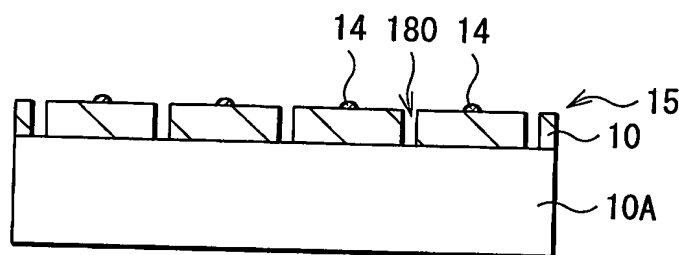


45/51

第68A図



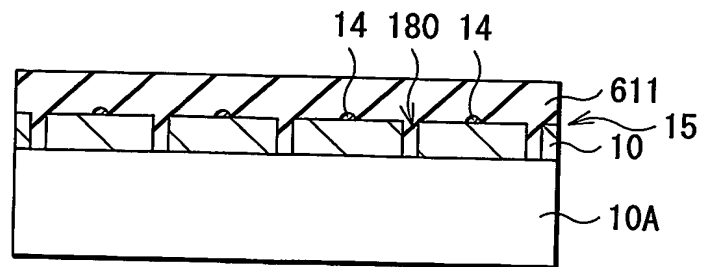
第68B図



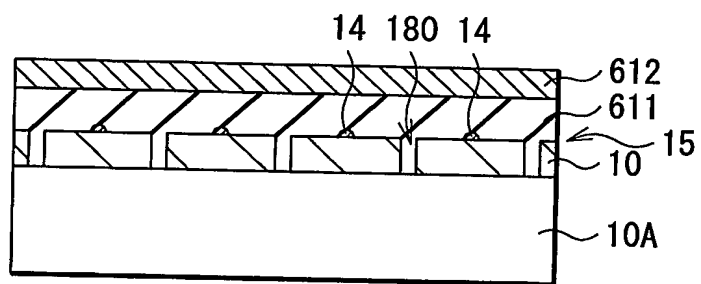


46/51

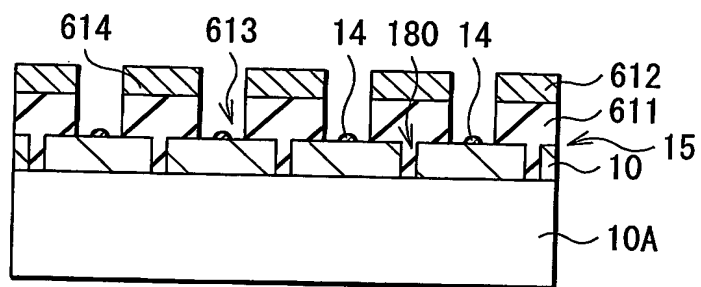
第69A図



第69B図



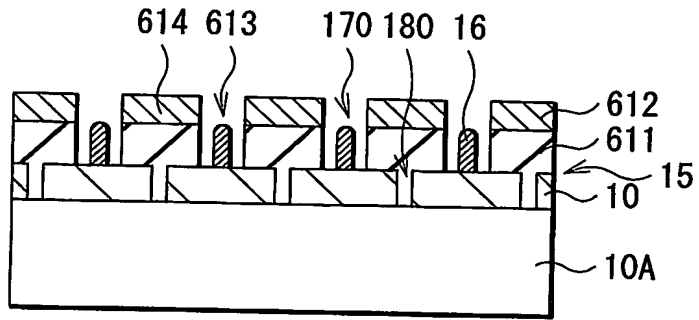
第69C図



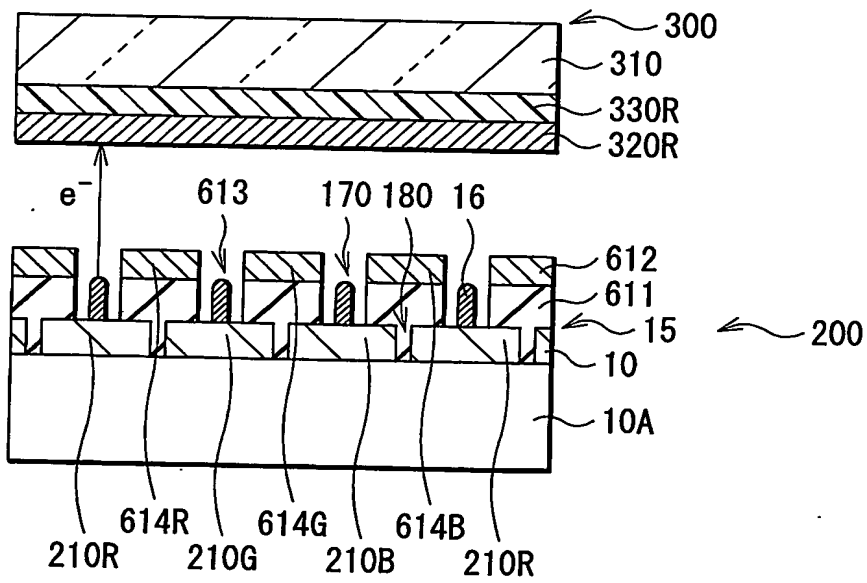
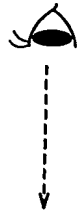


47/51

第70図



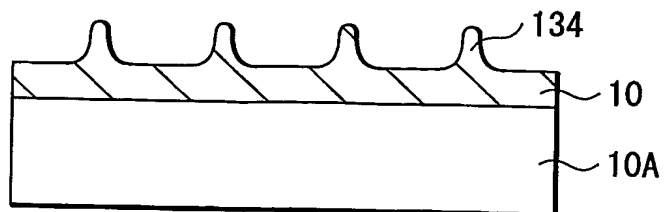
第71図



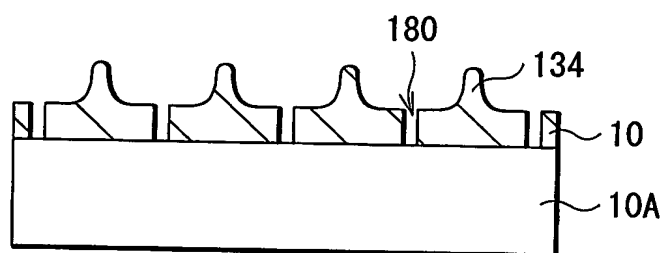


48/51

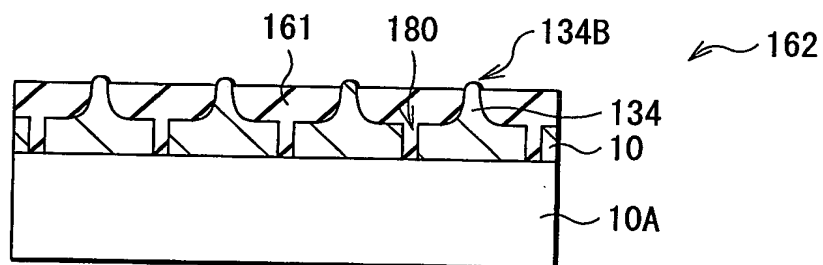
第72A図



第72B図



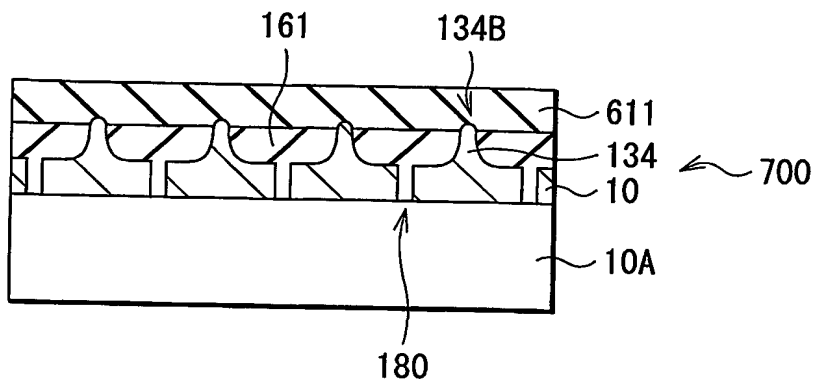
第72C図



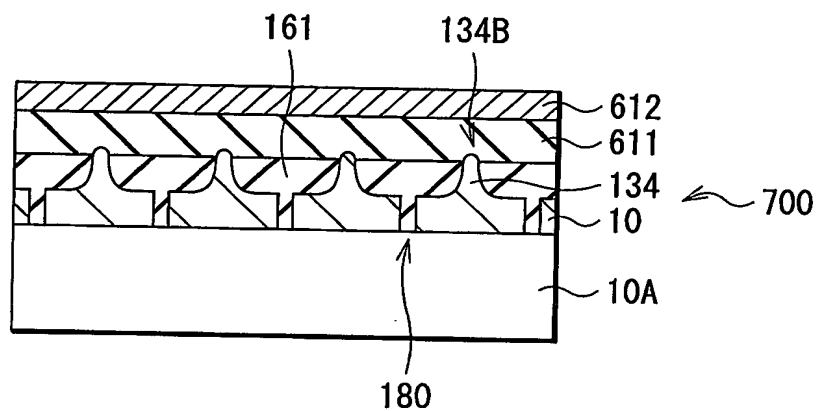


49/51

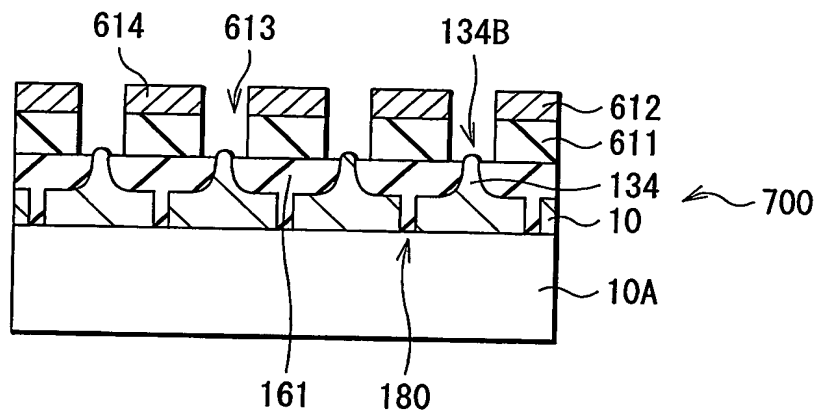
第73A図



第73B図



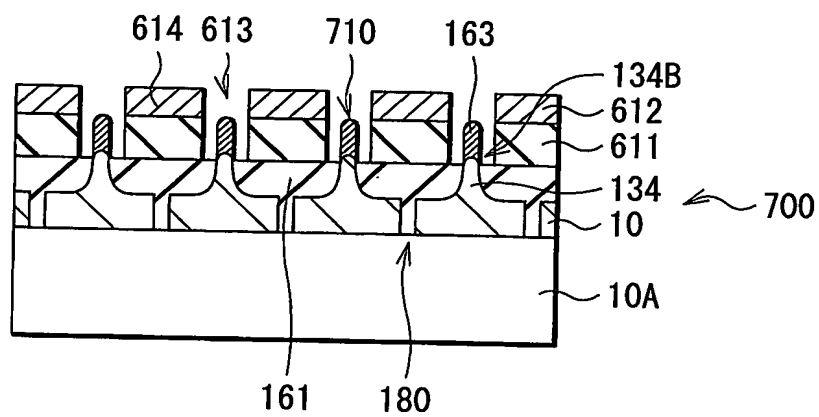
第73C図





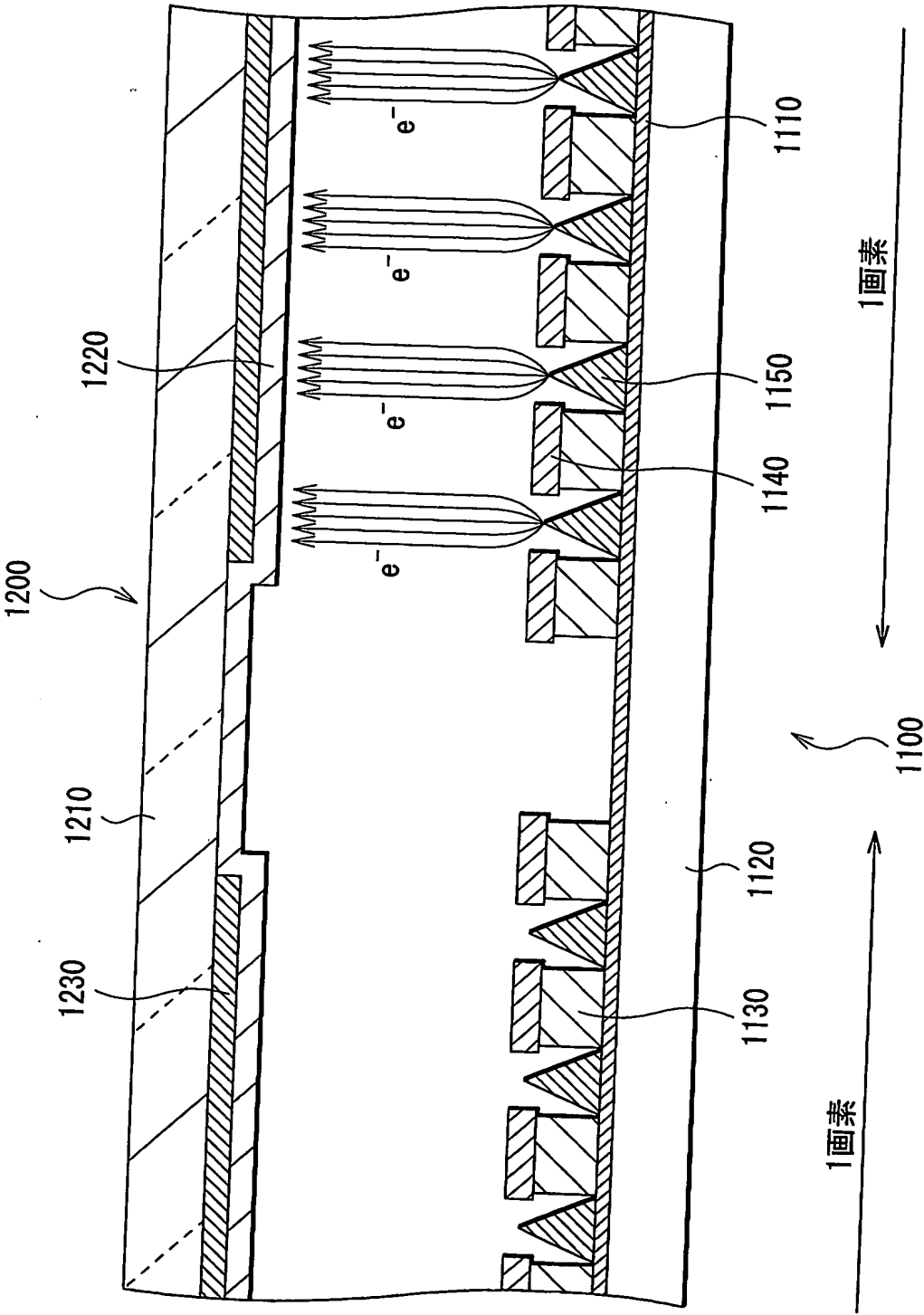
50/51

第74図





第75図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000080

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B82B3/00, H01J9/02, 1/304, 29/04, 31/12, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B82B1/00, 3/00, H01J9/02, 1/304, C01B31/02, B23K26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Web of Science: TS=((nenotub\*SAME carbon) OR CNT) AND (catalyst\*SAME pattern\*)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-289086 A (Canon Inc.), 04 October, 2002 (04.10.02), Full text (particularly, Par. Nos. [0009], [0034]) (Family: none)	1, 6-8, 24 2-5, 9-11, 25-35, 37-49 12-23, 36
Y A	US 5072091 A (The Local Government of Osaka Prefecture), 10 December, 1991 (10.12.91), The whole document (especially, column 2, lines 10 to 35) & JP 02-263589 A	2 17-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 April, 2004 (09.04.04)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000080

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1022763 A1 (LUCENT TECHNOLOGIES INC.), 26 July, 2000 (26.07.00), The whole document (especially, Par. Nos. [0028] to [0030]) & US 6283812 B1 & JP 2000-223005 A	3-5, 9-11, 25-35, 37-49
Y A	EP 1115135 A1 (Samsung SDI Co., Ltd.), 07 November, 2001 (07.11.01), The whole document (especially, Par. Nos. [0026] to [0030]) & US 6339281 B2 & JP 2001-236879 A	28-35, 37-49 23
Y	JP 10-203810 A (Canon Inc.), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text (particularly, Par. Nos. [0041], [0042], [0065] to [0067]) (Family: none)	29-35, 37-49
Y	US 6342276 B1 (Samsung SDI Co., Ltd.), 29 January, 2002 (29.01.02), The whole document (especially, Claims 10, 12; Column 2, lines 36 to 60) & JP 2001-176380 A	29-35, 37-49
A	US 2002/0014667 A1 (Shin et al.), 07 February, 2002 (07.02.02), The whole document (especially, Claims 1, 22) & JP 2002-118248 A	17-23



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B3/00, H01J9/02, 1/304, 29/04, 31/12,  
C01B31/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B1/00, 3/00, H01J9/02, 1/304,  
C01B31/02, B23K26/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Web of Science:

TS=((nanotub\* SAME carbon) OR CNT) AND (catalyst\* SAME pattern\*)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-289086 A(キヤノン株式会社), 2002. 10. 04, 全文 (特に[0009], [0034]), (ファミリーなし)	1, 6-8, 24
Y		2-5, 9-11, 25- 35, 37-49
A		12-23, 36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 04. 2004

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 秀樹

2M

3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 5072091 A(The Local Government of Osaka Prefecture), 1991.12.10, the whole document(especially Col.2 lines10-35) & JP 02-263589 A	2 17-23
Y	EP 1022763 A1(LUCENT TECHNOLOGIES INC.), 2000.07.26, the whole document(especially [0028]-[0030]), & US 6283812 B1 & JP 2000-223005 A	3-5, 9-11, 25- 35, 37-49
Y A	EP 1115135 A1(Samsung SDI Co.,Ltd.), 2001.11.07, the whole document(especially [0026]-[0030]), & US 6339281 B2 & JP 2001-236879 A	28-35, 37-49 23
Y	JP 10-203810 A(キャノン株式会社), 1998.08.04, 全文 (特に[0041],[0042],[0065]-[0067]), (ファミリーなし)	29-35, 37-49
Y	US 6342276 B1(Samsung SDI Co.,Ltd.), 2002.01.29, the whole document(especially Claims10,12, Col.2 lines36-6 0) & JP 2001-176380 A	29-35, 37-49
A	US 2002/0014667 A1(Shin et al.), 2002.02.07, the whole document(especially Claims1,22), & JP2002-118248 A	17-23